

Chemisches Zentralblatt.

1927 Band II.

Nr. 18.

2. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Stevens, *Josiah Willard Gibbs und die Ausdehnung der Prinzipien der Thermodynamik*. Würdigung des Lebens von J. W. GIBBS 1839—1903 u. seiner Verdienste um die Gleichgewichtslehre. (Science **66**. 159—63. Washington [D. C.].) E. Jos.

Prafulla Chandra Rây, *Über die Veränderlichkeit der Valenz*. Vortrag. Vf. zeigt insbesondere, daß in verschiedenen Fällen, z. B. gegenüber Mercaptanradikalen u. anderen organ. S-Verbb. Pt 1—8-wertig u. Au 2-, 3-, 4- u. 5-wertig auftreten kann. (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. **4**. 89—95.) KRÜGER.

P. Maurice Vèzes, *Über die Berechnung der Ionengleichgewichte*. (Vgl. S. 537.) Es wird auf Grund des Massenwirkungsgesetzes u. der bekannten Löslichkeit von *Ca-Oxalat*, sowie Dissoziationskonstanten von HCl, $H_2C_2O_4$ u. $CaCl_2$, das Gleichgewicht $CaCl_2 + H_2C_2O_4 + H_2O = 2 HCl + CaC_2O_4 \cdot H_2O$ berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit den Versuchsdaten von AUMÉRAS (Thèse, Montpellier 1925) überein. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 1246—48.) BIKERMAN.

F. O. Rice und Orland M. Reiff, *Die thermische Zersetzung von Wasserstoff-superoxyd*. (Vgl. KILPATRICK, REIFF u. RICE, Journ. Amer. chem. Soc. **48**. 3019; C. **1927**. I. 1276.) Die Zers. von H_2O_2 -Lsgg. wird bei 80° untersucht. Bei der Zers. von MERCKSCHEM Perhydrol treten 2 Induktionsperioden auf. Von den Vff. in der früher beschriebenen Weise (RICE, Journ. Amer. chem. Soc. **48**. 2099; C. **1926**. II. 2527) hergestelltes reines H_2O_2 zeigte nach Zusatz von *Barbitursäure*, *Harnsäure*, *Benzamid*, *Acetanilid*, *Tannin* oder *Chininsulfat* erst eine schnelle Zers., dann eine Verzögerungsperiode u. danach eine etwa einer monomolekularen Rk. entsprechende Zers.-Geschw. Acetanilid u. Tannin sind viel weniger wirksame Konservierungsmittel als Barbitursäure, Benzamid u. Chininsulfat. Das Konservierungsmittel wird im Verlauf der H_2O_2 -Zers. zerstört. Bei alkalifreiem, aber staubhaltigem H_2O_2 ist die Zers. sehr langsam u. prakt. im ganzen Bereich linear, in Ggw. von Chloriden, alkal. Substanzen etc. viel schneller u. nie linear (oft einer unimolekularen Zers. ähnlich). Vollständig staubfreie, reine H_2O_2 -Lsgg. in Berührung mit katalyt. unwirksamen Gefäßwänden haben wahrscheinlich eine verschwindend kleine Zers.-Geschw. — Die Kurve der Zers. von käuflichem H_2O_2 in Ggw. von $J_2 \cdot HJO_3$ (vgl. BRAY u. CAULKINS, Journ. Amer. chem. Soc. **43**. 1262; C. **1922**. I. 176) hängt sehr von der Regelmäßigkeit des Rührens ab; reine H_2O_2 -Lsgg. geben Kurven ohne Periodizität, die jedoch nach Zusatz von Konservierungsmitteln auftritt. Vff. schließen, daß diese Rk. ebenso wie die therm. Zers. heterogen ist u. an der Oberfläche von Staubeilchen erfolgt. (Journ. physical Chem. **31**. 1352—56. Baltimore, Md.) KRÜGER.

H. Colin und A. Chaudun, *Das Gesetz der Hydrolyse des Rohrzuckers durch Säuren*. (Vgl. Journ. Chim. physique **23**. 808; C. **1927**. I. 835.) Messung der Inversionsgeschwindigkeit von *Rohrzucker* in Ggw. von HNO_3 oder *Oxalsäure* ergibt, daß der Ausdruck $1/t \log a/(a-x)$ mit der Zeit zunimmt; die Spaltung des Rohrzuckers durch verd. Säuren ist also weder eine einfache monomolekulare Rk. noch die Resultante zweier Rkk., von denen eine momentan verläuft. (Compt. rend. Acad. Sciences **183**. 1285—86. 1926.) KRÜGER.

A. N. Kappanna, *Die Kinetik der intramolekularen Umwandlung von Ammoniumsulfocyanat in Thioharnstoff und von Thioharnstoff in Ammoniumsulfocyanat*. Vff. untersuchen die Kinetik der Umwandlung $NH_4CNS \rightleftharpoons CS(NH_2)_2$ bei 140—180°. Die Rk.-Geschwindigkeit in beiden Richtungen wird durch die Ggw. von Luft, Pt- oder Glasoberflächen u. durch Spuren von W. oder A. in den reagierenden Stoffen nicht beeinflusst. Die Rk. verläuft monomolekular u. reversibel. Best. der Konstante k des Gleichgewichts, das von beiden Seiten erreicht wurde, bei 140—180°, ergab für die Rk.-Wärme im Mittel Q 3174 cal, was annähernd der Differenz der gefundenen Aktivierungsenergien der beiden Moll. entspricht. Die nach der DUSH-

MAN-RIDEALschen Gleichung $k = E/Nh \times e^{-E/RT}$ ($E =$ Aktivierungsenergie der Molekel) berechneten Werte stimmen mit den beobachteten Geschwindigkeitskonstanten bei der Rk. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{CNS}$ befriedigend überein, aber nicht bei der umgekehrten Rk. Die Konstante B der ARRHENIUSschen Gleichung ist für beide Rkk. fast dieselbe wie für viele andere Rkk., nach CHRISTIANSEN u. KRAMERS (Ztschr. physikal. Chem. 104. 451; C. 1923. III. 879) folgt daraus für die mittlere Lebensdauer der NH_4CNS - bzw. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ -Moll. $7,24 \cdot 10^{-12}$ bzw. $8 \cdot 10^{-14}$ sec. (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 4. 217—28. Dacca, Univ.) KRÜGER.

Susumu Miyamoto, *Über die Oxydation des Gemisches von Zinnchlorid und Natriumsulfid mit Luft in alkalischer Lösung*. Die Unterss. des Vf. über die Oxydation des Natriumsulfids (S. 679) u. des Zinnchlorids (S. 1556) haben zu der Annahme geführt, daß die Auflösung des Sauerstoffs im alkal. Medium langsamer erfolgt, als die Oxydation. Am Gemisch von Na_2SO_3 u. SnCl_2 bestätigt sich diese Annahme bei höheren Anfangskonz. von SnCl_2 insofern, als die Oxydationsgeschwindigkeit von den Konz. beider Komponenten unabhängig u. kleiner ist, als ihre einzelnen Oxydationsgeschwindigkeiten. Bei niedrigen SnCl_2 -Konz. ist die Oxydationsgeschwindigkeit des Gemisches anfangs gering, wächst aber mit der Zeit. (Bull. chem. Soc. Japan 2. 191—96. Tokyo, Inst. of Physical and Chemical Research.) WAJZER.

John Stanley Lewis, *Oxydation von Kohlenwasserstoffen bei niedriger Temperatur*. Best. des Mol.-Gew. von *Bzl.*, *Toluol*, *Cyclohexan* u. *Amylen* nach der VICTOR MEYERschen Methode bei verschiedenen Temp. ergab, daß die arom. KW-stoffe bis 400° beständig sind, während Cyclohexan u. Amylen durch O_2 , aber nicht durch N_2 angegriffen werden. Wegen des wechselnden Verhältnisses zwischen KW-stoffmenge, O_2 -Menge u. Größe der Oberfläche der Birne waren die Ergebnisse jedoch schlecht reproduzierbar. Unter konstanten Bedingungen u. bei Anwendung annähernd äquivalenter Mengen nahm oberhalb eines gewissen Grenzwertes das Mol.-Gew. von *Hexan* u. *Octan* allmählich mit steigender Temp. ab. Werden die KW-stoffe in einem mit Manometer verbundenen Kolben bei konstantem Vol. langsam erhitzt, so entspricht das Druck-Temp.-Diagramm zunächst annähernd der Kurve des Luftthermometers; bei einer bestimmten Temp., der „krit. Wendepunkttemp.“ t_i tritt dann aber ein plötzlicher Druckanstieg ein. Oberhalb t_i findet keine schnelle Druckzunahme statt, die Kurve unterscheidet sich nicht sehr von der Luftthermometerkurve u. hat eher eine Tendenz, unter diese zu fallen; bei sehr viel höheren Temp. zeigt die Kurve fortschreitende, aber langsame Zers. an. t_i beträgt unter vergleichbaren Bedingungen für *n-Pentan* 255° , *Isopentan* 263° , *n-Hexan* 230° , *n-Heptan* 209° , *n-Octan* 197° , *n-Nonan* (unrein) 193° ; die Dampfkonz. ist von geringem Einfluß. Bei langsamem Erhitzen u. in O_2 ist der Druckanstieg bei der krit. Wendepunkttemp. steiler als bei schnellem Erhitzen bzw. in Luft. In N_2 verläuft die Druck-Temp.-Kurve von Hexan bis 365° n., u. die Fl. ist nach dem Abkühlen farblos; es tritt also keine Zers. oder Cracken auf, der plötzliche Druckanstieg in Luft oder O_2 muß also auf Oxydation unter Zunahme der Molekelzahl beruhen. In Ggw. von Pt steigt bei *Heptan* der Druck schon von 130 — 140° an über die n. Kurve, bei 275° findet eine plötzliche Veränderung (rasche Verbrennung) statt, danach verläuft die Kurve n.; auf der Wand der Birne scheidet sich C ab, die Gase enthalten CO u. CO_2 . Ggw. von *Bleitetraäthyl* verhindert oder verringert die bei der krit. Wendepunkttemp. eintretende Umwandlung. — Die oxydationsverhindernde Wrkg. von *Bleitetraäthyl* scheint allgemein zu sein. *Cracköl* mit 1% *Bleitetraäthyl* war nach einjähriger Aufbewahrung in verschlossenem Glaszylinder farblos u. klar, ohne Zusatz gelb, wobei sich ein dickes Harz abgeschieden hatte. Ein leichtes Schmieröl wurde durch Erhitzen auf 250° oder durch Sonnenlicht dunkel u. fast undurchsichtig; mit Zusatz von *Bleitetraäthyl* blieb es unter den gleichen Bedingungen fast unverändert. *Bleitetraäthyl* verzögerte auch die Oxydation des Öls beim Erhitzen unter Durchleiten von Luft u. verringerte die W.-Bldg. bei der Oxydation; seine Wirksamkeit nahm dabei mit der Zeit ab. — W. scheint die Oxydation der KW-stoffe chem. oder katalyt. zu begünstigen; bei einem weitgehend getrockneten O_2 -Hexan-Gemisch war bis 275° der Druckanstieg über die n. Kurve nur sehr gering. Nach dem Erhitzen der KW-stoffe über t_i hinaus enthält die Birne stechend riechende Prodd., Aldehyde, Säuren, CO, CO_2 u. je nach der Temp. gelbe bis schwarze Harze, aber keine Peroxyde; die Harze sind wahrscheinlich Kondensationsprodd. der Aldehyde. — Vf. nimmt an, daß die primäre Oxydation in der Vereinigung von O_2 mit den am leichtesten abspaltbaren H der KW-stoffmoll. unter Bldg. ungesätt. KW-

stoffe u. W. besteht; diese „primäre Dehydrogenationstheorie“ erklärt die Zunahme der Molekelzahl, den hohen Geh. der Rk.-Prodd. an W. u. die beträchtliche Menge von ungesätt. KW-stoffen in der Nähe der krit. Wendepunktstemp. Letztere reagieren dann sekundär mit O_2 unter Bldg. von Aldehyden, Peroxyden usw., wodurch die Druck-Temp.-Kurve wieder etwas fällt. Die Entfernung von 2 H z. B. aus Heptan unter Bldg. von W. muß exotherm sein. — Die bei der Dehydrogenation eintretende Wärmetw. u. Zunahme der Molekelzahl spielt offenbar bei der Detonation von KW-stoffen in Verbrennungsmotoren eine wichtige Rolle. Ungesätt. KW-stoffe werden wegen ihres geringeren H-Geh. weniger leicht dehydrogeniert. Ungesätt. KW-stoffe, arom. Amine u. J_2 setzen die Detonierbarkeit von Petroleum ferner deswegen herab, weil sie bzw. ihre Zers.-Prodd. sich mit H_2 verbinden können. Die größere Instabilität von Paraffintröpfchen im Vergleich zum Dampf beruht auf der hohen Konz. der Moll. in der Nähe des Tropfens u. darauf, daß die fl. Phase mehr Wärme absorbiert als der Dampf; der KW-stoff kann daher durch die bei der primären Dehydrogenation freiwerdende Wärme plötzlich über seine Entzündungstemp. erhitzt werden. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1555—72. Greenwich, Royal Naval Coll.)

KRÜGER.

Samuel Sugden, *Molekularvolumina am absoluten Nullpunkt*. I. u. II. Mitt. I. Die Dichte als Funktion der Temperatur. Vf. zeigt an einer Reihe n. organ. Fl., daß zwischen der D. u. der Temp. T vom Gefrierpunkt bis zur krit. Temp. T_c die Beziehung $D - d = D_0(1 - T/T_c)^{3/10}$ besteht (D u. $d = D$. der Fl. bzw. des gesätt. Dampfes, $D_0 = \text{constans} = D$. der unterkühlten Fl. am absol. Nullpunkt, wenn die Gleichung bis dahin gültig wäre). Bei assoziierten Fl. gilt die Gleichung in einem gewissen Bereich; wahrscheinlich solange, als der Assoziationsgrad unverändert bleibt; oberhalb einer bestimmten Temp. nimmt die D. schneller ab als der Formel entspricht. Das durch Division des Mol.-Gew. durch D_0 erhaltene „Nullvolumen“ V_0 ist dem krit. Vol. annähernd proportional.

II. *Nullvolumen und chemische Zusammensetzung*. Das „Nullvol.“ V_0 ist eine additive Funktion der chem. Zus. u. kann für eine große Zahl von Verbb. durch Addition bestimmter Konstanten für die in der Mol. vorhandenen Atome u. Strukturen sehr genau vorausgesagt werden. Tabellar. Zusammenstellung der berechneten Konstanten im Original. Nicht polare u. semipolare Doppelbindungen haben verschiedene Wrkg. auf das Nullvol. Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. theoret. Werten ergibt sich, wenn man für freie HNO_3 , H_2SO_4 bzw. $HClO_4$ 1, 2 bzw. 3 semipolare Doppelbindungen, für die Nitrogruppe die Struktur $-N \leq O$ mit einer nicht

polaren u. einer semipolaren Doppelbindung u. für Nitrile die Struktur $-C \equiv N$ annimmt. Benzolderivv. lassen sich auf Grund der KEKULÉschen Formel befriedigend wiedergeben. Das Nullvol. von assoziierten Fl., z. B. Alkoholen u. Aminen, läßt sich nach einer kleinen Änderung der Konstanten für O u. N ebenfalls voraussagen. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1780—85. 1786—98. London, Univ.) KRÜGER.

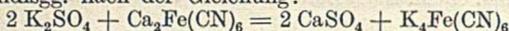
P. Clausing, *Über die Diffusion von Thorium durch Wolfram*. Auf einen vielkrystallinen gezogenen W-Draht mit 1,7% ThO_2 u. auf einem W-Einkristalldraht mit 1—2% ThO_2 (Pintschdraht) wird eine reine W-Schicht aus der Gasphase aufgewachsen gelassen, welche bei dem gezogenen Draht vielkrystallin, bei dem Pintschdraht einkristallin aufwächst. Dann werden die Drähte auf 2800° abs. erhitzt, weiterhin bei 2150° „aktiviert“ u. bei beiden die Elektronenemission gemessen. Der Draht mit der polykrystallinen Außenschicht emittiert bedeutend stärker als der Pintschdraht mit der einkristallinen Außenschicht, woraus Vf. den Schluß zieht, daß die Diffusion des Th, welches durch Red. des ThO_2 durch W entstanden ist, an die Oberfläche des Drahts längs der Korngrenzen, u. nicht durch das Krystallgitter vor sich geht. Dasselbe ist bei der Diffusion von C in W der Fall. (Vgl. folg. Ref.) Der Diffusionskoeffizient von Th u. C in W ist trotz der Unterschiede im Atomvol. beider Elemente gleich. (Physica 7. 193—98. Eindhoven, Philips Gloeilampenfabriken.) Bk.

C. Zwikker, *Diffusion von Kohlenstoff in Wolfram*. Mittels Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, daß bei 1970° absol. C in vielkrystallinen W-Drähten schneller diffundiert als in Einkristallen. Pintschdrähte bilden in sofern eine Ausnahme, als bei diesen der Diffusionskoeffizient noch höher liegt als bei gezogenen, kleinkristallinen Drähten. Diffusionskoeffizienten bei 1970° absol.: W-Draht, noch nicht rekrystallisiert 2,50—2,78; W-Draht mit 0,75% ThO_2 2,37—4,02; W-Einkristalldraht mit 1—2% ThO_2 (Pintschdraht) 6,7—18,0; reiner W-Einkristalldraht 0,6.

Die Werte sind mit 10^{-8} zu multiplizieren. (Physica 7. 189—93. Eindhoven, Philips Gloeilampenfabriken.)

BECKER.

W. Iljinski und N. Lapin, *Physikochemische Grundlagen der Trennung des Kaliumsulfats von Ferrocyanalkalium durch Krystallisation aus wäßrigen Lösungen*. Es wurden Löslichkeiten (g in 100 g Lsg.) von $K_4Fe(CN)_6$ (Trihydrat als Bodenkörper) u. K_2SO_4 bei gleichzeitigem Vorhandensein beider Salze bestimmt. Die Löslichkeit des reinen $K_4Fe(CN)_6$: 22,40 (25°), 28,65 (40°), 33,49 (55°), 43,11 (104°); des reinen K_2SO_4 : 10,35 (25°), 12,69 (40°), 14,78 (55°), 19,58 (102°). Die Konz. des Ferrocyanids bzw. des Sulfats im Tripelpunkt (beide Salze im Bodenkörper): 19,95; 4,97 (25°); 25,72; 4,30 (40°); 30,07; 4,11 (55°); 40,95; 3,61 (104°). Im Diagramm „Konz. von K_2SO_4 gegen die Konz. von $K_4Fe(CN)_6$ “ werden die angegebenen Tripelpunkte mit denen der Löslichkeiten in reinem W. durch beinahe gerade Linien verbunden. Da die Konz. von K_2SO_4 im Tripelpunkt in Gegensatz zur Konz. von $K_4Fe(CN)_6$ nur wenig temperaturabhängig ist, wird beim Abkühlen einer im Gleichgewicht mit den beiden Salzen befindlichen Lsg. das Ferrocyanid allein auskrystallisieren. — Das Reinigen der sulfathaltigen Ferrocyanidlsgg. nach der Gleichung:



ist undurchführbar, weil sich $CaSO_4$ in Ferrocyanidlsgg. viel besser löst, als in W. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 8—17.)

BIKERMAN.

J. Traube, Ilse Schöning und L. J. Weber, *Über Löslichkeit und Oberflächenspannung*. Die für eine Anzahl Lsgg. von Natriumsalzen arom. u. anderer Säuren ausgeführten Löslichkeitsbest. von Alkoholen wie *Isoamylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *Octylalkohol* u. die Best. der Oberflächenspannungen jener Salzlsgg. auf stalagmometr. Wege ergaben, daß die wasserlöslichen Salze, wie *Natriumbenzoat*, *-salicylat*, *-hippurat*, *-butyrat*, ferner *Anilinhydrochlorid* in höheren Konz. Isoamylalkohol in jedem Verhältnis lösen. Im allgemeinen ist die Löslichkeitserhöhung um so größer, je größer die Oberflächenspannungserniedrigung des W. durch das betreffende Salz ist. Eine Ausnahme bildet das Natriumbenzoat gegenüber dem Na-Salicylat, insofern das Na-Benzoat trotz größerer Oberflächenaktivität bei gleichen Konz. ein geringeres Lösungsvermögen für Isoamylalkohol hat als das Salicylat. — In mehreren Fällen wurde festgestellt, daß bei sehr geringer Salzkonz. zunächst eine Verminderung der Löslichkeit des betreffenden Nichtleiters stattfindet, während höhere Salzkonz. eine zunehmende Erhöhung der Löslichkeit herbeiführen. Die Löslichkeit der Alkohole gegenüber dem Na-Benzoat nimmt zu von Octylalkohol über Isoamylalkohol nach Isobutylalkohol. *Gelatine*, *Agar* u. a. erfahren durch Na-Salicylat eine bedeutende Löslichkeitserhöhung. *Cäsiumnitrat*- u. *Ammoniumnitrat*lsgg. setzen die Löslichkeit des Amylalkohols herab. Vers. mit Natriumcinnamat u. Isoamylalkohol bzw. Isobutylalkohol ergaben die gegenseitige Löslichkeitserhöhung des Salzes durch den Alkohol u. umgekehrt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1808—14.)

BEREND.

I. Traube, *Volunchemische Betrachtungen über Aggregationskräfte*. (Vgl. vorst. Ref.) Theoret. Betrachtung bzgl. des Unterschiedes zwischen Aggregationskräften u. eigentlichen Valenzkräften. Vf. nimmt an, daß die Kräfte wesensident. sind, daß die Aggregationskräfte aber, die sich am Aufbau hochmolekularer Stoffe beteiligen, nicht als Bindekräfte von Atom zu Atom wirken, sondern daß ihr Wirken sich nur auf die mehr oder weniger starke Verkleinerung des Covolumens erstreckt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1815—16.)

BEREND.

Georg Weißenberger, *Die flüssigen binären Gemische und die sogenannten Molekülverbindungen*. Die Dampfdruckkurve eines binären Flüssigkeitsgemisches ist, wie umfangreiche Unters. des Vfs. (vgl. z. B. Journ. prakt. Chem. [2] 115. 75; C. 1927. I. 1261 u. frühere Arbeiten) gezeigt haben, keineswegs immer eine Gerade, sondern es treten erhebliche Abweichungen auf. Positive Abweichungen der Dampfdruckkurve (bei Chlortetralin-Aceton) treten auf, wenn die beiden Mol.-Arten aufeinander eine abstoßende Wrkg. ausüben, bei negativen Abweichungen (bei Dichloressigsäure-Ä.) ziehen die beiden Mol.-Arten sich an. Wenn die Anziehung groß ist, kommt es zur Bldg. von festen Mol.-Verbb. Dieser Übergang zwischen Mischung u. Verb. tut sich auch in anderen physikal. Eig. kund. (Metallbörse 17. 708.)

E. JOSEPHY.

Harry Medforth Dawson, *Die Bedeutung der isokatalytischen Daten und die sogenannte Protiontheorie der chemischen Reaktionsfähigkeit*. Die von BERGSTEIN u. KILPATRICK (Journ. physical Chem. 30. 1616; C. 1927. I. 978) bei der Betrachtung der Anfangsstadien der autokatalyt. Rk. zwischen J_2 u. Aceton angewandte Gleichung ist unrichtig u. von DAWSON u. POWIS (Journ. chem. Soc., London 101. 1503; C. 1912.

II. 1725) nicht benutzt worden. Im Widerspruch mit der Theorie von RICE (Journ. Amer. chem. Soc. 45. 2808; C. 1924. I. 722) wird die der minimalen katalyt. Wrkg. eines gegebenen Ionenpaares entsprechende p_H durch die Geschwindigkeitskoeffizienten k_h , k_a u. k_m u. durch die Ionisationskonstante u. Konz. der betreffenden Säure bestimmt. (Journ. physical Chem. 31. 1400—1403. Leeds, Univ.) KRÜGER.

Frederick Hurn Constable, *Die Natur des Sinterns von aktivem Kupferkatalysator*. (Vgl. Proceed. Roy. Soc., London 110. 283; C. 1926. I. 2427.) Bei der Oxydation eines Cu-Katalysators (Cu-Film auf einem Porzellanstab) gilt für die Leitfähigkeitsabnahme c u. die „äquivalente Luftdicke“ (Dicke eines Luftfilms, der dieselben Farbeffekte hervorrufen würde wie der Cu-Film) a die Gleichung $c^2 = K_c \cdot t$ bzw. $a^2 = K_a \cdot t$ (K_c u. K_a Konstante), wenn der Katalysator durch Sintern inaktiv geworden ist; bei den aktivsten Katalysatoren nehmen dagegen K_c u. K_a mit der Zeit ab. Diese Abnahme läßt sich mit dem Erhärten der frisch gebildeten Oxydschicht erklären. Es wird der Ausdruck $S_2 \sqrt{K_{a2}} / S_1 \sqrt{K_{a1}} = \sqrt{K_{c2} / K_{c1}}$ (S_2 u. $S_1 =$ Oberfläche des gesinterten bzw. des akt. Katalysators) abgeleitet, wonach sich das Verhältnis der Oberflächen in beiden Zuständen ohne besondere Annahmen über den Brechungsindex des CuO finden läßt; dabei müssen die K -Werte in den Anfangsstadien der Oxydation verglichen werden. Verss. mit Cu-Filmen, die bei 210° hergestellt worden waren u. bei 400° sintern gelassen wurden, ergaben nach 200 Min. eine Abnahme der Oberfläche auf $1/3$, während die katalyt. Aktivität für die Dehydrogenierung von A. auf $1/7$ gesunken war. Die akt. Zentren sintern also zusammen, wenn sie Temp. ausgesetzt werden, die erheblich höher sind als die Bldg.-Temp. der Oberfläche; die Energie der Aktivitätszentren ist jedoch, entgegen der Annahme von TAYLOR (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 108. 106; C. 1925. II. 880) u. ARMSTRONG u. HILDITCH (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 108. 111; C. 1925. II. 1505), offenbar nicht sehr erheblich größer als diejenige der regelmäßigen Anordnung der Oberflächenatome. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1578—84. Cambridge, Lab. of Physical Chem.) KRÜGER.

Lucien Vallery, *Über die Stabilität der katalytischen Eigenschaften von Palladiumasbest*. Palladiumasbest wurde in eine H_2 - O_2 -Atmosphäre, welcher noch SbH_3 u. AsH_3 in Konz. der Größenordnung 10^{-5} beigemischt waren, auf die Stabilität der katalyt. Wrkg. untersucht. Die Unters. erfolgten mit dem App. nach TISSOT. Die Aktivitätskonstante K des Katalysators ergibt sich aus der Gleichung $dx/dt = K(a-x)(b-x)$, worin a u. b die Anfangskonz. des H_2 u. O_2 in Molen u. x die Anzahl der oxydierten Mole H_2 im Augenblick t bedeuten. Die $\log K$ werden für verschiedene Versuchsreihen angegeben, u. zwar sind die nach 10 Min. erhaltenen Ergebnisse die besten. Vergiftungserscheinungen treten nicht auf. Außerdem konnten an den Katalysatoren keinerlei Alterungserscheinungen beobachtet werden. Dagegen spielt die Herstellungsweise des Katalysators eine große Rolle. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 538—40.) ENSZLIN.

Harrison E. Howe and Francis M. Turner jun., *Chemistry and the home*. London: Scribners 1927. (367 S.) 8°. 7 s. 6 d. net.

Karl Jellinek, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 5 Bde. Bd. 1, 2, vollst. umgearb. Aufl. Lfg. 2. <Bd. 1, Bogen 24—44.> (S. 369—704.) Stuttgart: F. Enke 1927. gr. 8°. Subskr.-Pr. M. 24.—

Richard Lorenz, *Das Gesetz der chemischen Massenwirkung*. Seine thermodynam. Begründung u. Erweiterung. Leipzig: L. Voss 1927. (X, 176 S.) gr. 8°. [Rückent.:] LORENZ: Chem. Massenwirkung. M. 12.50; Lw. M. 14.50.

Ernst Rüst, *Chemie für Alle*. Eine volkstümliche Einführung in die Chemie und ihre Anwendungen in der Technik. 1. Aufl. Stuttgart: Dieck & Co. 1927. (442 S.) 8°. (Technik für Alle). geb. M. 18.—

Max Wald, OTTO UNVERDORFEN, der Entdecker des Anilins. 1826. 2. Aufl. Dahme <Mark>: A. Hilscher in Komm. 1927. (12 S.) 8°. [Umschlagt.] = Flämingsheft. 8. M. —.20.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Walter Heitler, *Freie Weglänge und Quantelung der Molekültranslation*. Das Eigenwertspektrum der Molekültranslation in einem festen Gitter wird nach der Quantenmechanik untersucht. Es existiert eine verhältnismäßig sehr große Nullpunktenergie, die mit dem Radius der Gittermoll. verschwindet. (Ztschr. Physik 44. 161—69. Zürich, Univ.) E. JOSEPHY.

H. W. V. Willems, *Über die Struktur von Millerit*. Millerit NiS kristallisiert rhomboedr. $a = 9,62$, $c = 3,17$ Å, $c/a = 0,329$, oder bezogen auf das Elementar-rhomboeder, welches 3 Moll. enthält, $r = 5,65$ Å, $\alpha = 116^\circ 35'$. D. 5,25. Atomkoordinaten: 3Ni (u 0 0), (0 u 0), (0 0 u); 3S (x x z), (z x z), (z x x); Parameter $u = 0,265$, $x = 0,75$, $z = 0,91$. Raumgruppe C_{3v}^5 . Abstand Ni-S 2,24 Å. (Physica 7. 203—07, Delft, Techn. Hochschule.)

BECKER.

Ch. Mauguin, *Untersuchung des Muskowitglimmers mittels Röntgenstrahlen*. Muskovit, $Si_3Al_2KH_2O_{12}$, kristallisiert monoklin, $a = 5,17$, $b = 8,94$, $c = 20,0$ Å, $\beta = 96^\circ$. Das Elementarparallelepiped enthält 2 Moll. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 288—91.)

BECKER.

George L. Clark, *Die Veränderlichkeit des langen Beugungsgitterabstandes in Paraffinwachsen*. Vf. hat Paraffinwachs mit FF. 135, 130, 125 u. 120° auf Glasplatten erstarren lassen u. in einem Oscillationsspektrographen mit CuK_α -Strahlen Aufnahmen gemacht. Diese Gemische von 18 KW-stoffen mit ganz verschiedenen Mol.-Längen bilden erstaunderweise äquidistante parallele Beugungsschichten. Außer den Linien des Nebenabstandes wurden scharfe Linien dreier Ordnungen beobachtet, die den langen Hauptabständen entsprechen. Die Verss. zeigen, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit des Wachsfilms auf der Glasplatte von Einfluß für die Gitterabstände ist. Je mehr Zeit den Moll. zur Orientierung gelassen wird, desto größer wird für das gleiche Wachs der Gitterabstand. Die Abstände werden auch durch Beimengungen anderer Substanzen, wie α -Naphthylamin, Diphenyloxyd, Indigo, Pb-Oleat, verändert. Parallel mit den Gitterabständen ändert sich auch die Durchsichtigkeit der Wachsfilme, eine Ausnahme davon bildet nur Pb-Oleat enthaltendes Wachs. (Science 66. 136—37. Nature 120. 12. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.)

E. JOSEPHY.

Jean Thibaud, *Der Polymorphismus der höheren Fettsäuren*. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 184. 96; C. 1927. I. 2390.) Es wurden die Identitätsabstände in Häutchen höherer Fettsäuren gemessen. Sie sind von C_{14} aufwärts größer, wenn das Häutchen durch Verdunsten einer Lsg. in CS_2 entstanden war (B), als wenn es durch Erstarren der geschm. Säure gebildet wurde (C). Bei der Verlängerung der Kette um 1 C-Atom nimmt der Identitätsabstand der „geraden“ Säuren um 1,21 Å (B-Modifikation) bzw. 1,10 Å (C-Modifikation) zu, der der „ungeraden“ Säuren um 1,327 Å (B) bzw. 1,146 Å (C). — Die Kettenlänge der Arachinsäure ergibt sich nach diesen Regeln zu C_{24} . Außerdem wurden *Sebacin*-, *Myristin*-, *Palmitin*-, *Daturin*-, *Stearin*-, *Cerotin*- ($C_{27}H_{54}O_2$), *Melissin*- ($C_{31}H_{62}O_2$) u. *Laccerin*-säure ($C_{33}H_{64}O_2$) untersucht. — Die Reflexionen der ungeraden Ordnungen sind an Stearinsäurehäutchen bis zur 10. Ordnung stärker, als die der geraden, dann nehmen die Intensitäten bis zur 20. Ordnung zu, wobei die geraden Ordnungen stärker sind. Die Reflexionen höherer Ordnungen sind unmerklich, werden aber bei der 38. u. 40. Ordnung wieder etwas intensiver. (Nature 119. 852—53. Paris, 29 rue Chateaubriand.)

BIKERMAN.

Ernst Zachmann, *Über die Diffusion langsamer Elektronen (2—30 Volt) in Wasserstoff und Argon*. Vf. will die Diffusion von Elektronen in dem Geschwindigkeitsbereich von 30 Volt bis zu möglichst kleinen Werten herab in den Gasen Argon u. Wasserstoff durch direkte Verss. bestimmen. Die Art der Durchführung unterscheidet sich von den RAMSAUERSchen Verss. dadurch, daß durch geeignete Wahl der Gasdrucke gesorgt wird, daß die Elektronen längs ihres Weges im Durchschnitt nur einmal mit Gasmoll. zusammentreffen. Es wird eine Vers.-Anordnung beschrieben, durch die ein Strahlenbündel langsamer Elektronen hergestellt wird. Dieses hat bei kleinem Bündelquerschnitt symmetr. Verteilung der Strahlintensität in bezug auf die Bündelachse. Die Wirkungsweise u. die Fehlerquelle der Apparatur werden ausgiebig besprochen. Die gemessenen Verteilungskurven stellen die Strahlintensität als Funktion der Winkelabweichung von der Strahlbündelachse dar u. werden in einer angegebenen Weise ausgewertet. Dabei kommt Vf. zu folgenden Resultaten: In Ar erleiden die Elektronen bei Geschwindigkeiten von 30 V abwärts bis gegen 11 V eine zunehmende Diffusion. Von 11 bis etwa 7 V fällt das Diffusionsvermögen plötzlich ab. Bei 6,5 V sind keine Anzeichen von Diffusion bemerkbar. Verss. erstrecken sich hinunter bis 2 V. Im Wasserstoff steigt das Diffusionsvermögen von 30 bis zu 2 V andauernd. Weiter findet Vf., daß, wenn ein kleines Gegenfeld oberhalb der Mindestgeschwindigkeit angelegt wurde u. dann ein Elektron beim Durchqueren eines Atoms gleichzeitig einen Geschwindigkeitsverlust u. eine Änderung seiner Bewegungsrichtung erleidet, die Ablenkung größer ist als im Falle des Ausbleibens eines Geschwindigkeitsverlustes. Aus dem seitlichen Auslauf der Verteilungskurven zieht Vf. den Schluß,

daß bei allen untersuchten Geschwindigkeiten „echte“ Reflexion an den getroffenen Atomen stattfindet. (Ann. Physik [4] 84. 20—60.) BENJAMIN.

C. C. van Voorhis, *Kondensationswärmen von Elektronen und positiven Ionen auf Molybdän in Gasentladungen*. Es wird eine neue Methode ausgearbeitet, die auf calorimetr. Wege die Elektronenarbeitsfunktion eines Metalles in einer Gasentladung mißt. Eine kleine Mo-Kugel wird in das Gebiet der intensivsten Gasionisation vermittels 3 feiner Drähte eingeführt. Zwei von diesen bilden die Zuleitungen zum Thermoelement, während der 3. den auffallenden Ionenstrom mißt. Die Raumladungen u. die Elektronenenergien werden gemessen unter Benutzung der Kugel, als LANGMUIR-Kollektor. Die Werte der Kondensationswärmen für die *Elektronen* betragen nach dieser Methode gemessen: 4,7 Volt in Argon, 4,04 oder 4,35 Volt in Wasserstoff u. 4,77 oder 5,01 Volt in Stickstoff. Die doppelten Werte werden durch die verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten hervorgerufen. Nach Modifikation dieser Methode wird für ein an einer Mo-Kathode neutralisiertes positives Ar-Ion der Wert von 1 Volt gemessen. (Physical Rev. [2] 30. 318—38. Princeton-Univ.) BENJAMIN.

Henry A. Erikson, *Der Einfluß des Mediums auf die Gasionenbeweglichkeit*. Es wird der Einfluß von Zusätzen verschiedener Gase (CO_2 , H_2 , Wasserdampf, C_2H_2 , C_2H_4 , Cl_2 u. NH_3) auf die Beweglichkeit von Luftionen untersucht. Dabei wird gezeigt, daß durch Beigabe von CO_2 u. Wasserdampf die Ionenbeweglichkeit ab-, durch Zusätze von H_2 zum Medium zunimmt. Die Resultate zeigen damit, daß die Änderung der Beweglichkeit von der Änderung des Mediums abhängt. Acetylen verringert durch Anlagerung die Ionenbeweglichkeiten. Äthylen u. Chlor üben keine Wrkg. aus. (Physical Rev. [2] 30. 339—48. Univ. of Minnesota.) BENJAMIN.

George Glockler, *Ionisation durch Emanation in kugelförmigen Gefäßen*. Vf. entwickelt das LINDSche Gesetz der mittleren Weglänge (Journ. physical Chem. 16. 564; C. 1912. II. 1891) in einer mit den MUNDschen Gleichungen (Journ. physical Chem. 30. 890; C. 1926. II. 980) vergleichbaren Form u. berechnet, daß beide Methoden für kleine kugelförmige Gefäße (bis 10 cm Durchmesser) ident. Resultate liefern. Es wird ferner eine neue Ableitung der MUNDschen Gleichung angegeben u. seine Annahme, daß sich alles RaA u. RaC an der Wand zers., modifiziert. Auf Grund der experimentellen Best. des Gesetzes der mittleren Weglängen durch LIND u. BARDWELL (Journ. Amer. chem. Soc. 47. 2675; C. 1926. I. 1365), wonach die mittlere Weglänge = $0,61 \times$ Radius des Reaktionsgefäßes beträgt, findet Vf., daß sich 30% RaA u. 7% RaC in der Gasphase zersetzen. (Journ. physical Chem. 31. 1322—31. Minneapolis [Minnesota], Univ.) KRÜGER.

Anton Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. 17. *Die Einwirkung auf stickstoffhaltige organische Verbindungen*. (16. vgl. C. 1926. II. 162.) Vf. untersucht die Einw. der durchdringenden Radiumstrahlung auf verschiedene stickstoffhaltige organ. Verbb. Einw. der durchdringenden Strahlung auf 105 ccm einer ca. $0,006\%$ ig. Harnsäurelsg. während 1820 Stdn. bei $10-14^\circ$ ergab das Verhältnis $m/n = 0,2$, wobei m die Zahl der pro Sek. veränderten Molekeln u. n die Zahl der durch die Strahlung pro Sek. erzeugbaren Ionenpaare bedeutet. Bei gleichbleibender Dichte war das spez. Leitvermögen bei 25° auf weniger als die Hälfte zurückgegangen. — Die Bestrahlung von 105 ccm einer $0,2\%$ ig. Harnsäurelsg., die zugleich an Li_2CO_3 $0,1\%$ ig. war, während 1488 Stdn. bei $10-12^\circ$ ergab ebenfalls für $m/n = 0,2$, jedoch blieb in diesem Falle neben der Dichte auch das spez. Leitvermögen unverändert. Die Natur der Einw.-Prodd. in diesen beiden Fällen ist unbekannt. — Die Strahleneinw. auf 82 g nicht getrocknetes bzw. 105 ccm getrocknetes Pyridin während 2329 bzw. 2592 Stdn. bei $10-14^\circ$ bzw. $3-10^\circ$ ergab für $m/n = 0,3$. Die Natur der gelbbraun bzw. braun gewordenen Rk.-Prodd. ist unbekannt, die Dichte wurde etwas erhöht, das spez. Leitvermögen bei 25° war bei dem getrockneten Pyridin auf das 5-fache gestiegen. Bei Einw. auf 105 ccm eines Pyridin-Wassergemisches (ca. 44 g pro 100 g W.) während 3816 Stdn. bei $3-10^\circ$ wurde erhalten $m/n = 0,7$. Die Dichte des gebräunten Reaktionsprod. war etwas gestiegen, das spezif. Leitvermögen bei 25° erhöhte sich auf das sechsfache. — Bei 100 g Anilin (2568 Stdn. bei $9-13^\circ$) trat eine rotbraune Färbung auf, $m/n = 0,4$. Hier wurde nur die Dichte erhöht, das Leitvermögen blieb unverändert. — Je 120 g von trockenem bzw. feuchtem Nitrobenzol wurden 3507 bzw. 3359 Stdn. bei $2-7^\circ$ bzw. bei $3-13^\circ$ bestrahlt. Die Reaktionsprodd. wurden rotbraun. Berechnet aus dem in beiden Fällen entstandenen o- u. p-Nitrophenol ist $m/n = 0,1$. Die hierbei beobachtete Erhöhung der Dichte u. des Leitvermögens spricht für noch andere Einw.-Prodd. — Die Bestrahlung von 120 g

o-Nitrotoluol während 1968 Stdn. bei 11—14° ergab $m/n = 0,1$, das Leitvermögen wurde etwas erhöht. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II a 135. 611—26.) ERB.

C. Chamie, *Über die Atomgruppierungen radioaktiver Elemente in Quecksilber*. Man löst eine unwägbare Menge eines radioaktiven Elements in Quecksilber, z. B. indem man das Hg der Einw. von RaEm aussetzt oder aktivierte Ag-Platte in h. Hg auflöst. Nachdem die Lsg. zur Erlangung der Homogenität erwärmt u. geschüttelt war, wurde sie filtriert u. auf eine photograph. Platte aufgegossen. Nach Entwickeln der Platte zeigte sich, daß sie nicht gleichmäßig geschwärzt wurde. Man sah zahlreiche Sterne, deren Durchmesser der Reichweite der α -Strahlen des benutzten Elements in Gelatine gleich war. Bildete sich aus dem Element während des Vers. ein anderes α -Strahlen aussendendes Element (ThC u. ThC'), so bestand jeder Stern aus zwei konzentrischen Sternen, deren Durchmesser den Reichweiten der beiden Elemente gleich waren. — Die radioaktiven Atome sind also in Hg nicht atomar, sondern zu Gruppen gelöst. Der Durchmesser einer Gruppe ist wohl noch unter 1μ groß. — Mit kolloiden Lsgg. von Po in W. erhält man ähnliche Sterne. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1243—45.) BKM.

C. de Bragerac, *Die ultradurchdringende Strahlung außerirdischen oder kosmischen Ursprungs*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten von NODON über durchdringende Strahlung. (Science mod. 4. 386—92.) E. JOSEPHY.

E. Rupp, *Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes*. II. (I. vgl. Ann. Physik [4] 81. 615; C. 1927. I. 234.) Die Arbeit wird unternommen, um die durch verschiedene Abweichungen in den Absolutwerten der Polarisation hervorgerufenen Unklarheiten durch eine Untersuchung der Bedingungen, die zur Polarisation führen, zu klären. Die Unters. zerfällt in zwei Teile: 1. Polarisation des abklingenden Kanalstrahls, 2. Polarisation des anklingenden Kanalstrahls. Aus dem ersten Teil wird gefolgert, daß Polarisation nur solange vorhanden ist, als die Felder ruhender Atome das leuchtende Atom beeinflussen. Verschwindet der Zwang des äußeren Feldes, so verschwindet auch die Polarisation. Der zweite Teil sucht definierte Anregungs-einseitigkeit u. definierte Depolarisationsbedingungen andererseits zu verwirklichen, indem der erst ganz abgeklungene Kanalstrahl durch einen zweiten engen Spalt in den Beobachtungsraum mit variablem Druck eines Zusatzgases eintritt u. dabei in seinem Leuchten wieder anklingt. Der depolarisierende Einfluß der Zusatzgase wird in folgender Reihenfolge abnehmend gefunden: A—H₂—N₂—O₂—CO₂. (Ann. Physik [4] 84. 94—110.) BENJAMIN.

E. Rupp, *Zur Frage nach den Ladungszuständen der Atome vor der Lichtemission*. Es werden frühere Messungen über die Ladungszustände der Alkaliatome einer erneuten Diskussion unterzogen mit dem Ergebnis, daß die beobachtete Ablenkung der Nebenserienlinien im Umladeleuchten teils durch Wiedervereinigungsleuchten bewegter Alkaliionen, teils durch Anregung ruhender Alkaliatome durch Ionenstoß erklärt werden kann. Es wird eine Methode beschrieben zur Ladungsbest. der Atome vor der Lichtemission u. diese auf Wasserstoffkanalstrahlen angewandt. (Ann. Physik [4] 84. 154—60.) BENJAMIN.

J. Koenigsberger, *Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß von nahen Metallwänden hierauf*. Umladungsmessungen an einem Kanalstrahl, der streifend zwischen nahen Metallwänden verläuft, ergeben infolge der Wrkg. der Metallwand, die quantitativ festgestellt wurde, zu kleine Weglängen des positiven u. neutralen H-Atomstrahls. Aus diesem Grunde werden bei Messungen in engen Kondensatoren kleinere Weglängen erhalten als bei Messungen auf freier Luftstrecke. Auf Grund verbesserter Korrektionsformeln gibt Vf. eine Umrechnung der Versuchsergebnisse von RÜTTENAUER (Ztschr. Physik 1. 385; C. 1922. III. 468) für die Weglängen von H in H₂, H u. H₂ in O₂, O in O₂ u. Hg in H₂. (Ztschr. Physik 43. 883—98. Freiburg i. B., Math.-physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Gregor Wentzel, *Zur Theorie des Comptoneffektes*. II. (Vgl. S. 671.) Durch Berücksichtigung der inneratomaren Interferenzen der Streustrahlung wird eine genauere Schätzung der Intensitäten der verschobenen u. unverschobenen Linie versucht. Die sich nach der Theorie ergebenden *Atomformfaktoren* des Na⁺ werden mit den experimentellen Werten verglichen, die beste Übereinstimmung ergibt sich bei der Annahme einer effektiven Kernladungszahl $Z = 5,5$. Sämtliche benutzten Formeln sind Näherungen, die nur für weiche Röntgenstrahlen anwendbar sind. (Ztschr. Physik 43. 779—87. Leipzig.) LESZYNSKI.

Franklin L. Hunt, *Röntgenstrahlen großer Wellenlänge von einem Strichgitter*. Unter Benutzung eines mit Strichen versehenen Glasgitters (200 Linien pro Millimeter)

werden im Vakuum die folgenden Linien erhalten. M_{α} von Pt; K_{α} von Al; L_{α} von Cu; L_{α} von Fe; L_{α} von Cr; K_{α} von C. Vermittels beschriebener Vers.-Anordnung werden die Wellenlängen auch direkt durch Berechnung aus den Konstst. des Spektrometers erhalten. (Physical Rev. [2] 30. 227—31.) BENJAMIN.

R. Glocker, *Über das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.* (Vgl. Ztschr. Physik 40. 479; C. 1927. I. 1549.) Es wird gezeigt, daß bei der Erregung von opt. *Fluoreszenzlicht* bei Leuchtstoffen, bei der Widerstandsänderung von *Selenzellen* u. bei der *Leitfähigkeitsänderung* bestrahlter fester Dielektrika sich die Wellenlängenabhängigkeit der *Röntgenstrahlenurkg.* ebenso wie bei der Ionisation u. photograph. Wrkg. durch die allgemeine Formel:

$$\text{Wrkg.}/(\text{Elektronenumsatz} \times \text{Strahlungsintensität}) = \text{const.}$$

wiedergeben läßt, wobei unter Elektronenumsatz der in Energie bewegter Elektronen (Photo- u. Comptonelektronen) verwandelte Anteil der auffallenden Röntgenstrahlenintensität zu verstehen ist. Die Kenntnis dieser Beziehung ermöglicht es, aus den geometr. Abmessungen u. der chem. Zus. des bestrahlten Stoffes mit Hilfe des Absorptions- u. Rückstoßkoeffizienten, sowie des Zahlenfaktors der Photoelektronenausbeute die Wellenlängenabhängigkeit des Effektes im voraus zu berechnen. Die sich für die *Intensitätsmessungen* ergebenden Schlußfolgerungen lassen die Konstruktion eines in gewissen Grenzen wellenlängenunabhängigen Meßgeräts auf der Grundlage des Leuchtschirmes oder der Selenzelle als möglich erscheinen. (Ztschr. Physik 43. 827—38. Stuttgart, Röntgenlab. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

C. M. Sogani, *Röntgenstrahlenbeugung in Flüssigkeiten.* Nach einem Überblick über frühere Verss. u. Theorien über die *Röntgenstrahlenbeugung* in Fl. beschreibt Vf. einige Verbesserungen an App. u. Methode zu ihrer Messung. Die Messungen wurden ausgeführt an: *n-Pentan*, *n-Hexan*, *Cyclohexan*, *n-Heptan*, *n-Octan*, *Ölsäure*, *Diäthyläther*, *Glycerin*, *Wasser*, *Benzol*, *Phenol*, *Anilin*, *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Nitrobenzol*, *o-Xylol*, *m-Xylol*, *p-Xylol*, *Mesitylen*, *o-Nitrotoluol*, *m-Nitrotoluol*, *p-Nitrotoluol*. Bei der Auswertung der Beugungsbilder zeigt sich, daß die auf Grund der Annahme von hexagonal dichtester Packung von KEESOM u. DE SMEDT (C. 1923. I. 8. III. 287) gefundene Übereinstimmung zwischen der Formel von EHRENFEST über die Anordnung von Atomen in zweiatomigen Moll. u. der mittleren mol. Entfernung rein zufällig sein muß. Daß die Annahme dichtester Packung unberechtigt ist, geht aus den Ergebnissen für langkettige aliph. Verb. hervor, u. zwar nimmt nach den Berechnungen die Abweichung von der dichtesten Packung mit der Länge u. der Asymmetrie des Mol. zu. Der nach der Theorie von RAMAN u. RAMNATHAN (Indian Journ. Physics 8. 127; C. 1923. III. 1300) zu erwartende Einfluß der Kompressibilität auf die Schärfe des Röntgenbildes wird bestätigt. Die Streuung bei kleinen Winkeln ist nicht zu vernachlässigen, sie ist relativ größer bei Fl. mit hoher Kompressibilität oder verhältnismäßig unsymm. Moll. als bei anderen. Ein Vergleich der verschiedenen Röntgenbilder der Benzolderiv. zeigt, wie die Röntgenstrahlenbeugung in Fl. über Form u. Struktur der Moll. Aufschluß gibt. (Indian Journ. Physics 1. 357—92. Calcutta.) E. JOSUR.

Axel Jönsson, *Zur Kenntnis der Intensitäten weicher Röntgenspektrallinien in ihrer Abhängigkeit von der Spannung.* (Vgl. Ztschr. Physik 41. 801; C. 1927. I. 2631.) Unter Verwendung des neuesten SIEGBAHNSchen Hochvakuum-spektrographen u. der GEIGERSchen Spitzenkammer werden an *K-Linien* des Al, an *L-Linien* des Ag, Rh u. Mo u. an *M-Linien* des Th u. W Messungen über den Zusammenhang zwischen Intensität u. Spannung ausgeführt. Es wird eine Formel abgeleitet, die zwar bei höheren Spannungen nicht die Strahlungsintensität richtig wiedergibt, mit deren Hilfe es jedoch möglich sein dürfte, Korrekturen für Antikathodenabsorption u. (bei Linien verschiedener Anregungsspannungen) für die Red. auf unendliche Spannung zu berechnen. (Ztschr. Physik 43. 845—63. Upsala.) LESZYNSKI.

Samuel K. Allison, *Eine experimentelle Untersuchung der relativen Intensitäten der Röntgenstrahlenlinien im L-Spektrum des Thoriums.* Die relativen Intensitäten der Linien der Th L-Serie werden unter Benutzung eines Ionisationskammer-Spektrometers gemessen. Es werden an Linien neu gefunden die Linien Th L_{11} , Th $L_{\beta 7}$, Th $L_{\gamma 2}$. Dagegen werden die Linien Th $L_{\gamma 5}$ oder Th $L_{\gamma 4}$ nicht bestätigt. Es wird eine Tabelle gegeben, die die Intensitäten bei 2 gemessenen Spannungen aufzeichnet. (Physical Rev. [2] 30. 245—54. Univ. of California.) BENJAMIN.

V. Dolejssek, *Bemerkung über das Kombinationsprinzip.* (Vgl. S. 14.) Für die Frequenzen ν der Serien M u. N gilt die korrigierte MOSELEYSche Gleichung

$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = a + bZ$, worin R die RYDBERGSche Konstante, Z die Atomnummer, a u. b Konstanten sind. Die Abhängigkeit der ν von der Z ist also hier einfacher als in den K - u. L -Serien. Die period. Abweichungen der beobachteten Frequenzen von den berechneten sind kaum merklich, jedenfalls viel weniger als bei den K - u. L -Serien. Berechnet man dagegen die Terme, deren Differenzen die ν ergeben, so findet man, daß ihr period. Charakter viel klarer ausgeprägt ist. Es scheint, daß ein Elektronensprung dann stattfindet, wenn die Gleichung der erzeugten Frequenz von einer geringeren Ordnung ist als die Gleichungen der Terme. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1118—20.)
BIKERMAN.

F. Hund, *Symmetriecharaktere von Termen bei Systemen mit gleichen Partikeln in der Quantenmechanik*. Vf. behandelt die Einteilung der Terme eines Systems mit gleichen Partikeln in übersichtlicher Weise für beliebige Kopplung der Partikel. (Ztschr. Physik 43. 788—804.)
LESZYNSKI.

F. Hund, *Zur Deutung der Molekelspektren. III. Bemerkungen über das Schwingungs- und Rotationsspektrum bei Molekeln mit mehr als zwei Kernen*. (II. vgl. S. 782; vgl. auch vorst. Ref.) Im Falle, daß eine vier- oder mehratomige Molekel zwei spiegelbildlich gleiche Anordnungen tiefster potentieller Energie hat, sind diese in jedem stationären Zustand in gleicher Weise vorhanden. Dem Übergang aus der einen Anordnung in das Spiegelbild entspricht eine Frequenz. Es wird gezeigt, daß die Tatsache, daß die Rechts- oder Linksanordnung einer Molekel nicht Quantenzustand ist, nicht im Widerspruch steht zu der Existenz der opt. Isomeren. Die bei gleichen Kernen auftretende Einteilung in nichtkombinierende Termsysteme ergibt sich für die Schwingung durch Betrachtung der Normalkoordinaten; für die Rotation folgt sie aus den Eig. der Eigenfunktionen des Kreisels. (Ztschr. Physik 43. 805—26. Göttingen, Inst. für theoret. Physik.)
LESZYNSKI.

L. S. Ornstein und **H. P. Bouwman**, *Verlauf der Intensität im Heliumspektrum bei kondensierter Entladung*. Vf. untersucht den Zusammenhang zwischen Intensität von Spektrallinien u. Stromdichte bei kondensierter Entladung. Die untersuchten He-Bogenlinien ($2S-3P$, $2P-4D$, $2p-4s$, $2P-5P$ komb.) zeigen denselben relativen Verlauf, zeigen insbesondere alle ein Minimum der Intensität als Funktion der Spannung. Im Gegensatz zu den Bogenlinien zeigt die untersuchte He⁺-Ionlinie (4686 Å, PASCHEN) eine stärkere u. stetige Zunahme der Intensität mit steigender Stromdichte. (Ztschr. Physik 43. 839—44. Utrecht, Physik. Inst. d. Univ.)
LESZYNSKI.

T. L. de Bruin, *Über das Funkenspektrum des Neons (Ne II)*. I. (Vgl. S. 1669.) 180 Linien des ionisierten Ne (Ne II) hat Vf. in ein Termschema eingeordnet, das mit dem aus den Betrachtungen von HUND zu erwartenden in Einklang steht u. eine weitgehende Analogie zwischen dem Spektrum von Ne(II) u. dem von F (I) (vgl. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 35. 1199; C. 1927. I. 2272) aufweist. In der vorliegenden Mitt. werden die tiefen Quartterme behandelt. (Ztschr. Physik 44. 157—60. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36. 502—13. Amsterdam, Labor. „Physica“.)
E. JOSEPHY.

P. K. Kichlu, *Regelmäßigkeiten im Spektrum von ionisiertem Neon*. (Vgl. S. 378.) Die Analyse des Neonspektrums zeigt, daß die zwischen λ 7282 u. 3142 im Spektrum der kondensierten Entladung in den flüchtigeren Gasen der Luft auftretenden Linien (vgl. LIVEING u. DEWAR, Proceed. Roy. Soc., London Serie A 67. 467 [1900]) dem einfach ionisierten Ne zugeschrieben werden müssen. In der Analyse des Bogenspektrums des Ne von PASCHEN waren diese Linien nicht mit inbegriffen. (Proceed. physical Soc., London 39. 424—28.)
E. JOSEPHY.

C. F. Hagenow und **A. Ll. Hughes**, *Das Intensitätsverhältnis des blauen Cäsium-dublets*. Es wird das Verhältnis der Intensitäten des blauen Cs-Dublets neu bestimmt u. dabei gefunden, daß dies Verhältnis sich von 2,3 : 1 bis zu 3,8 : 1 ändern kann. (Physical Rev. [2] 30. 284—87. Washington Univ.)
BENJAMIN.

R. A. Sawyer und **F. Paschen**, *Das erste Funkenspektrum des Aluminiums (Al II)*. Mit einer bestimmten Vers.-Anordnung gelingt es nun Vf., ein intensives Al-Spektrum in reiner He-Atmosphäre bis zur He-Linie 584,4 Å herunter zu erhalten. Das ganze Spektrum des AlII wird tabellar. aufgezeichnet. Das System der Singulets ist an das der Triplets angeschlossen durch einige genau gemessene u. als Zwischenkombination erkannte Linien. (Ann. Physik [4] 84. 1—19.)
BENJAMIN.

A. G. Shenstone, *Das Funkenspektrum vom Nickel (Ni II)*. Es wird das Funkenspektrum von Nickel untersucht u. dabei gezeigt, daß die wichtigsten Atomstrukturen $d^8 s$ u. $d^8 p$ sind. Die Unterss. erstrecken sich von 4326,10 λ bis 2177,08 λ . Die Linien werden bezeichnet u. ihre Entstehungsmöglichkeiten diskutiert. (Physical Rev. [2] 30. 255—65. Princeton Univ.)

BENJAMIN.

P. K. Kichlu, *Das Bogenspektrum des Kupfers*. (Indian Journ. Physics 1. 401—12. — C. 1927. I. 23.)

E. JOSEPHY.

Henry Norris Russell und R. J. Lang, *Über die Spektren von doppelt und dreifach ionisiertem Titan (Ti III und Ti IV)*. Zusammenstellung der Linien von Ti IV u. Ti III mit ihrer Termzuordnung. Vergleich der Spektren von K I, Ca II, Sc III, Ti IV u. Ca I, Sc II, Ti III u. ihrer $\sqrt{\nu/R}$ -Werte. (Astrophysical Journ. 66. 13—42. Princeton, Univ. Observ. u. Univ. of Alberta.)

R. K. MÜLLER.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan entstehende Spektrogramme von Kupfer, Silber und Gold*. (Vgl. S. 1235.) Es werden die Spektrallinien der oben genannten Metalle bei disruptiver Entladung unter den früheren Verss.-Bedingungen untersucht. Die in verschiedenen Gasen von Kupfer erhaltenen Linien zeigen wenig Abweichungen voneinander. Die beobachteten Umkehrungen sind in Sauerstoff etwas größer, als in Luft, Stickstoff u. Kohlensäure. Bei Benutzung einer Cu-Zn-Legierung erscheinen die meisten Cu-Linien, aber die Umkehr ist verwischt. Beim Silber liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Cu. Es treten 2 Linien der scharfen Serien auf. $3281\ 1\pi_1 - 1\sigma$ (Umkehr scharf) u. $3383\ 1\pi_2 - 1\sigma$ (Umkehr scharf). Eine Linie der diffusen Serien $4055\ 1\pi - 3\delta'$. Die beim Gold beobachteten Linien haben ähnlichen Charakter wie die des Ag. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 319—23.)

BENJAMIN.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan entstehende Spektrogramme von Zink, Cadmium und Quecksilber*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Unterss. auf obige Metalle ausgedehnt u. die gefundenen Linien klassifiziert. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 324—28.)

BENJAMIN.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan entstehende Spektrogramme von Bor, Aluminium und Thallium*. Ausdehnung vorst. Arbeit auf die 3. Gruppe des period. Systems. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 330 bis 332.)

BENJAMIN.

Günter Scheibe, *Über die Ultraviolettabsorption von Jodiden in Lösungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 1323; C. 1926. II. 704.) Die Absorption von Jodiden in W. u. Alkoholen wird bis zu $186\ m\mu$ untersucht. In W. haben LiJ , NaJ , KJ , MgJ_2 u. SrJ_2 ein Absorptionsmaximum bei $225\ m\mu$, ein Minimum bei $209\ m\mu$, ein 2. Maximum bei ca. $192\ m\mu$. In A. liegt das 1. Maximum bei $216\ m\mu$, das Minimum bei $204\ m\mu$, während das 2. Maximum gegen W. unverändert ist. Die Höhe der Maxima ist auf gleiche J' -Konz. bezogen auch stets die gleiche, woraus sich die Absorption des Jodions bei Alkali- u. Erdalkalijodiden als völlig gleich ergibt. In wss. Lsg. von ZnJ_2 u. CdJ_2 sind die beiden Maxima u. das Minimum in gleicher Lage u. Höhe wie bei den Alkalien u. Erdalkalien. In alkoh. Lsg. ist die Absorptionskurve für ZnJ_2 nach Ultraviolett verschoben u. um die Hälfte erniedrigt. Bei CdJ_2 tritt in alkoh. Lsg. eine Rotverschiebung auf, die bei HgJ_2 in A. noch deutlicher erscheint. Bei Cd u. Hg tritt in A. also eine neue Art der Bindung auf. Nach diesem Befund kann man den Wechsel zwischen homöopolarer u. heteropolarer Bindung in alkoh. Lsg. beim Übergang von Zn zu Cd annehmen. (Sitzungsber. d. physikal.-medizin. Sozietät in Erlangen 58—59. 2 Seiten Sep.)

E. JOSEPHY.

Jean Perrin, *Fluoreszenz und molekulare Induktion durch Resonanz*. (Vgl. PERRIN u. CHOUCROUN, Compt. rend. Acad. Sciences 183. 329; C. 1926. II. 2029 u. S. 219.) Das Licht wird absorbiert, indem die absorbierenden Moll. auf eine höhere Energiestufe übergehen. Auf 1 Mol. umgerechneter Absorptionskoeffizient ist von der Konz. unabhängig, es ist also auch die Erregbarkeit eines Mol. durch Licht von der Konz. unabhängig. Dagegen nimmt die Intensität der Fluoreszenz (wenn auch von der Absorption des Fluoreszenzlichtes im fluoreszierenden Körper abgesehen wird) mit steigender Konz. ab. Die Nähe anderer gleichartiger Moll. begünstigt also die strahlungslose Wiederkehr des angeregten Mol. in den normalen Zustand. Es ergab sich nun, daß eine ähnliche, die Fluoreszenz hemmende Wrkg. auch fremde Moll. ausüben können, wenn sie zusammenfallende Absorptionsbanden aufweisen (z. B. $KMnO_4$ u. Rhodamin B). Setzt man zu einer so weit verdünnten Lsg. von Fluoreszenzblau, daß ihre weitere

Verdünnung keine Erhöhung des molaren Fluoreszenzvermögens mehr hervorruft, etwas Methylenblau, so wird nun das Fluoreszenzvermögen durch Verdünnung erhöht. Das Methylenblau ist für das Fluoreszenzblau ein stärkerer „Desaktivator“, als Fluoreszenzblau selbst, weil die Absorptionsbande des Methylenblaus genauer mit der Fluoreszenzbande des Fluoreszenzblaus übereinstimmt als die Absorptionsbande von Fluoreszenzblau. Ebenso wird die Fluoreszenz von Uranin durch Eosin stärker gehemmt als durch Uranin selbst. Je weiter die Absorptionsbanden zweier Körper voneinander liegen, desto weniger beeinflußt der eine die Fluoreszenz des zweiten. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1097—1100.) BIKERMAN.

Privault, *Wirkung der Antioxygene auf die Fluoreszenz*. (Vgl. F. PERRIN, Compt. rend. Acad. Sciences 182. 929; C. 1926. II. 708.) *Antioxygene* schwächen das Fluoreszenzvermögen fluoreszierender Körper ab. So beträgt das Fluoreszenzvermögen von *Uranin* (Na-Fluoresceinat) in einer konz. KJ-Lsg. nur $\frac{1}{150}$ des in reinem Lösungsm. Durch Verdünnen der Lsg. wird die Hemmung z. T. aufgehoben. Daß KJ nicht etwa chem. wirkt, wird dadurch bewiesen, daß das Absorptionsspektrum des Uranins durch KJ nicht beeinflußt wird. Die Wrkg. von KJ hängt von der Viskosität u. DE. des Lösungsm. ab; sie ist größer in h. Glycerin als in k., in W. als in A. oder Aceton. Ähnlich wirken S' u. SCN'. — Da die Abnahme des Fluoreszenzvermögens eine Verkürzung der Lebensdauer aktivierter Moll. bedeutet, war zu erwarten, daß photochem. Rkk. des fluoreszierenden Körpers durch Antioxygene verzögert werden. Das wurde am Beispiel von *Hydrochinon*, als Antioxygen, u. Uranin, das sich am Licht oxydiert, bestätigt. Wie Hydrochinon wirkten auch Phenole, arom. Amine, Thioharnstoff, Phthalimid, Harnsäure, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Nitrobenzol. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1120—21.) BIKERMAN.

Francis Perrin, *Induzierte Desaktivierung von Molekülen und die Theorie der Antioxygene*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu der „Induktion durch Resonanz“ (vgl. vorvorst. Ref.) wirken Antioxygene auf alle fluoreszierenden Körper, wenn auch verschieden ausgeprägt. Diese Erscheinung nennt Vf. „erzwungene Induktion“. Wahrscheinlich steht sie damit in Zusammenhang, daß die Antioxygene Substanzen mit einem nur sehr schwach gebundenen Elektron sind; es ist andererseits bekannt, daß die Annäherung eines freien Elektrons das erregte Mol. desaktiviert. Die infolge der Ggw. von Antioxygenen eingetretene Verkürzung der mittleren Lebensdauer akt. Moll. bedingt eine Abnahme der Geschwindigkeit photochem. Rkk., kann aber die Geschwindigkeit der „thermochem.“ Rkk. nicht beeinflussen, weil diese letztere Geschwindigkeit durch die in jedem Augenblick vorhandene Anzahl aktiver Moll. gegeben wird u. diese Anzahl nach statist. Gesetzen nur von der Temp. abhängt. Die von MOUREU u. DUFRAISSE für die Wrkg. der Antioxygene gegebene Erklärung lehnt Vf. ab, da er eine katalyt. Beschleunigung des Peroxydzerfalls ohne gleichzeitige Beschleunigung der Peroxydbldg. für nicht möglich hält (vgl. Deuxième Conseil de Chimie, SOLVAY, Paris 1926). Da aber die Antioxygene auch die Dunkeloxydationen verzögern, muß angenommen werden, daß diese Rkk. in Wirklichkeit photochem. sind, nur wird das anregende Licht vom reagierenden System selbst geliefert, auf Kosten der entwickelten Rk.-Wärme. Die Tatsache, daß Antioxygene auch Rkk. nicht oxydativer Natur (z. B. Lichtpolymerisation von Acrolein) hemmen, zeigt, daß sie allgemeine Desaktivatoren von erregten Moll. sind. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1121—24.) BIKERMAN.

A. Predwoditelew und **W. Blinow**, *Über den Einfluß des Krystallwassers auf den Photoeffekt in Krystallhydraten*. II. (I. vgl. S. 1672.) Die Tatsache, daß von Krystallhydraten nicht alle Krystallwassermoll. gleichmäßig leicht oder schwer abgegeben werden, sondern daß häufig im Vakuum nur ein Teil des Krystallwassers abgegeben, ein anderer Teil vom Krystall zurückgehalten wird, erweckt Bedenken gegen die Gleichberechtigung aller Krystallwassermoll. in einem Krystallhydrat, die nach der WERNERSchen Theorie zu erwarten ist. Vf. untersuchen, ob dieser Unterschied sich auch im Einfluß des Krystallwassers auf den Photoeffekt bemerkbar macht. Dabei zeigt sich, daß in den Krystallhydraten $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ nicht alle Moll. des Krystallwassers gleich auf die photoelektr. Aktivität des Stoffes wirken. Im Kupfersulfat wird die Photoaktivität durch das erste (angenommene) H_2O -Mol. vergrößert; das Gebilde $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist 5,75-mal aktiver als das wasserfreie CuSO_4 . In Al-Alaun wird durch Aufnahme eines Mol. H_2O der Photostrom des Gebildes $2 \text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8,0-mal vergrößert gegenüber dem des Ausgangs-

stoffes 4 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Anders verhält sich das Mangansulfat, das drei Krystallhydrate mit verschiedenen stabilen Gruppen bildet: 4 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; das erste Prod. ist 4,5-mal aktiver als die wasserfreie Verb., das zweite — 1,8-mal u. das dritte — 2,6-mal. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die WERNERSche Theorie der räumlichen Anordnung in Koordinationsverb. nur eine mehr oder wenige grobe Annäherung an die Wirklichkeit vorstellt. Es wäre möglich, daß einige Wassermoll. wirklich an der Bldg. des Komplexes teilnehmen, andere dagegen die Rolle eines Klebmaterials im Krystallhydrat spielen. (Ztschr. Physik 44. 207 bis 215. Moskau, Univ.) E. JOSEPHY.

Dean Burk, *Photosynthese mit Ammoniak*. (Vgl. S. 1237.) Vf. hat zahlreiche Verss. über die photochem. Red. von CO_2 , Bicarbonaten u. Carbonaten, die photochem. Oxydation von NH_3 u. die Photosynthese komplexer organ. N-Verbb. aus NH_3 , CO_2 , Formaldehyd oder Glucose in sehr intensivem, durch Linsen kondensiertem Sonnenlicht ohne u. mit Zusatz gefärbter anorgan. Katalysatoren angestellt. Die bestrahlten Gemische befanden sich in dünnwandigen Glasgefäßen. — *Hexamethylenetetramin* allein u. in Ggw. von Fe_2O_3 , Ferritartrat, Na-Citrat, CuSO_4 , Mg-Band u. FeSO_4 , Gemischen gleicher Gewichtsteile FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , MnSO_4 u. CuSO_4 wurde durch Licht nicht verändert; in Ggw. von HgO , das während der Rk. verbraucht wird, entstanden Formiate, Carbonate, Nitrate u. Nitrite. Die Menge der gebildeten Nitrate u. Nitrite (das Verhältnis Nitrat: Nitrit scheint mit der Dauer der Belichtung zu wachsen) hing stark von der NH_4 -Ionenkonz. u. mehr von der Größe der Oberfläche als von der Menge des HgO ab. *NH₄-Salze* verhielten sich ähnlich wie Hexamethylenetetramin. Ferritartrat u. KMnO_4 zersetzen sich nach etwa eintägiger Bestrahlung unter Bldg. von Fe^+ bzw. MnO_2 . Lsgg. von CuSO_4 in organ. Säuren werden bei Abwesenheit von Alkali photochem. zu sehr reinem Cu reduziert; in Ggw. von Alkali entsteht Cu erst nach vollendeter Red. zu Cu_2O . *NaNO₂ + Methylalkohol*, mit oder ohne Zusatz von CuSO_4 , geben im Licht schnell eine N-haltige organ. Säure (wahrscheinlich Formhydroxamsäure oder ein Isomeres), deren Cu-Salz in W. unl. ist. In schwach sauren Hexamethylenetetraminlsgg. wurde nach einwöchentlichem Stehen bei 30° im Dunkeln etwas Ameisensäure u. ein primäres Amin (Methylamin?) gefunden. — Entgegen der Behauptung von MOORE (Biochemistry 1921) wurde auch bei langer Bestrahlung von *Glucosellsgg.* verschiedener Konz. u. pH in evakuierten Gefäßen mit u. ohne Zusatz von NH_4Cl , FeCl_3 u. FeSO_4 kein Anzeichen für die Bldg. einer neuen organ. Verb. erhalten. Auch die Angabe von DHAR u. SANGAL (Journ. physical Chem. 29. 926; C. 1925. II. 1836), daß aus Formaldehyd + FeCl_3 im trop. Sonnenlicht reduzierende Zucker entstehen, konnte nicht bestätigt werden. Verss. mit Lsgg. von Formaldehyd + FeCl_3 oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ verliefen negativ. Die photochem. Red. von Ammoniumcarbonat zu Ameisensäure oder Formaldehyd allein u. in Ggw. von Uranylsulfat, HgO , CuSO_4 , FeCl_2 , FeCl_3 , Gemischen von FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 , MgSO_4 u. CuSO_4 gelang nicht; mit HgO bzw. FeCl_3 bildeten sich Spuren von Nitrit u. Nitrat, *Uranylformiat* zerfiel in UO_3 u. CO_2 . Lsgg. von Ammoniumcarbonat + H_2SO_4 in geschlossenen Gefäßen mit einem CO_2 -Druck bis zu 10 atm mit Zusatz von FeSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 + FeCl_3 , NiSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ + CoSO_4 , ZnO , MnCl_2 , MnSO_4 , Malachitgrün, Uranylsulfat u. Gemischen von FeCl_3 mit MnSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , CuSO_4 u. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ lieferten bei Bestrahlung keine Spur organ. Verb.; in Ggw. von Fe^{+++} oder ZnO entstand Nitrit oder Nitrat. Vorher im Sonnenlicht belichtetes ZnO oxydiert in wss. Lsg. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der NH_4 -Konz. u. der Oberfläche des belichteten ZnO ab; wahrscheinlich sind die Wellenlängen zwischen 350 u. 400 μ wirksam. Klare gesätt. ZnO -Lsgg. oder Lsgg. von ZnCl_2 oder ZnSO_4 sind unwirksam. Mg gibt mit Carbonaten Formaldehyd (vgl. FENTON, Journ. chem. Soc., London 91. 687; C. 1907. II. 42); die gebildete Menge wird durch Sonnenlicht oder FeCl_3 nicht beeinflusst. — NH_3 wird in Ggw. von FeCl_3 zu Nitrat oxydiert, wobei auf 1 NO_3^- 8 Fe^{++} entstehen; Nitrit wurde nicht gefunden. Die gebildete Nitratmenge hängt von der Konz., der pH u. der Lichtintensität ab, ist aber keinem dieser Faktoren direkt proportional. Nach etwa eintägiger Bestrahlung wird stets ein stationärer Zustand erreicht. O_2 ist ohne Einfluß; die Ggw. von H_2O_2 ließ sich nicht feststellen. — Die Nitrifizierung in Böden vollzieht sich vielleicht an der Oberfläche mit Hilfe von Sonnenlicht u. Photokatalysatoren; als solche können wahrscheinlich außer den beobachteten Katalysatoren viele Oxyde wirken, die das ultraviolette Sonnenlicht absorbieren u. durch Luft wieder oxydiert werden. Vf. schließt aus seinen u. den Ergebnissen von BAUDISCH u. BALY, daß die N-Assimilation in Pflanzen über die photochem. Oxydation

von NH_4^+ zu NO_3^- verläuft. (Journ. physical Chem. 31. 1338—51. Berkeley, Univ. of California.) KRÜGER.

S. S. Bhatnagar, H. B. Dunncliff und Mohammad Ali, *Die Wirkung des Lichts auf eine konzentrierte wäßrige Lösung von Ammoniumsulfocyanat.* Vff. untersuchen den Einfluß der Konz., der Art der Lichtquelle, des Alters der Lsgg. u. einer Reihe anderer Faktoren auf die Rotfärbung von NH_4CNS -Lsg. im Licht. Der wirksame Wellenlängenbereich erstreckt sich vom Blau ins Ultraviolett. Zwischen frischen u. längere Zeit im Dunkeln aufbewahrten Lsgg. besteht kein Unterschied. Trockene NH_4CNS -Kristalle verändern sich bei Bestrahlung nicht, feuchte färben sich an der Sonne oberflächlich rosa. Beim Schütteln mit einer gefärbten Lsg. lösen CS_2 u. Bzl. etwas NH_4CNS , ohne selbst gefärbt zu werden, Ä. wird schwach rosa u. behält diese Färbung im Dunkeln bei. Beim Erhitzen verfärbter NH_4CNS -Lsgg. verschwindet die Farbe, u. gleichzeitig wird NH_3 frei; die erhitzte Lsg. wird bei Belichtung wieder rot, u. der Effekt läßt sich beliebig oft wiederholen. Die belichteten u. die unbelichteten Lsgg. reagieren sauer. Verdünnung auf mehr als 3,5-n. oder Zusatz von Alkalien in solcher Menge, daß die Lsg. alkal. wird, bringt die Rotfärbung zum Verschwinden; alkal. Lsgg. werden durch Sonnenlicht nicht rot. Ggw. von Säuren beschleunigt die Färbung. Zusatz von H_2SO_4 zu einer frisch hergestellten NH_4CNS -Lsg. ruft auch ohne Belichtung Rosafärbung hervor; mit der Zeit scheiden sich rotgelbe Kristalle, wahrscheinlich Perthiocyansäure, $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3$, ab, u. die Lsg. wird schwach gelb. KCNS verhält sich gegen H_2SO_4 ebenso. Die durch Licht bewirkte Rotfärbung verschwindet bei Zusatz von H_2S -Lsg. u. kehrt bei erneuter Belichtung erst nach Wegkochen des H_2S wieder. In Abwesenheit von O_2 oder in einer H_2 - oder CO_2 -Atmosphäre tritt keine Rotfärbung ein. H_2O_2 u. andere Oxydationsmittel rufen dieselbe Färbung hervor wie Belichtung, u. beim Stehen erscheint der gleiche amorphe gelbe Nd.; bei der Oxydation des NH_4CNS entsteht NH_3 , SO_2 u. HCN , kein CO_2 u. H_2S . Die durch Licht u. H_2O_2 verfärbten Lsgg. zeigen genau übereinstimmende Absorptionsspektren; der Nd. hat in beiden Fällen die Zus. $(\text{CNS})_x$. Vff. nehmen daher im Gegensatz zu HOLMES (Journ. chem. Soc., London 129. 1690; C. 1926. II. 1830) folgenden Mechanismus an: $\text{NH}_4\text{CNS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCNS}$; $2 \text{HCNS} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CNS}$; $x \text{CNS} \rightarrow (\text{CNS})_x$, wobei die beiden letzten Rkk. irreversibel sind. Bei der Elektrolyse konz. wss. NH_4CNS -Lsgg. mit niedriger Stromdichte tritt an der Anode Rotfärbung ein, die sich ebenso verhält wie die durch Sonnenlicht herbeigeführte; bei längerem Stromdurchgang fällt wieder $(\text{CNS})_x$ aus. (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 4. 229—38. Lahore, Univ. of the Punjab.) KRÜGER.

E. C. C. Baly, Spectroscopy. 3rd ed. (In 4 vols.) Vol. 3. London: Longmans 1927. (540 S.) 8^o. (Textbks. of physical chemistry). 22 s. 6 d. net.

Karl Mahler, Atombau und Periodisches System der Elemente. Berlin: O. Salle 1927. (VIII, 123 S.) 8^o. = Mathematisch-naturwissenschaftlich-techn. Bücherei. Bd. 9. Hlw. M. 3.20.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Octave Dony-Hénault, *Einige Anwendungen der Passivität bei der Elektrolyse.* Gewisse Legierungen des Eisens, z. B. die Edelmehle („Stainless“ oder „Métallure“) erlangen in Berührung mit Lsgg. des ClO_3^- -Ions vollkommene Passivität, so daß man sie an Stelle von Pt-Elektroden beim elektrolyt. Zersetzen von BaCO_3 in BaClO_3 -Lsgg. verwenden kann. ClO_4^- -Ionen sind ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, wirksam. Die gleichzeitige Ggw. von Cu u. Co in einer Legierung hob die Passivität des Fe auf. Welches von diesen beiden Elementen diese Wrkg. ausübt, wurde noch nicht festgestellt. Eine weitere wichtige Nutzenanwendung der Passivität stellt der Bleiakкумуляtor dar. Er verdankt seine Existenzmöglichkeit nur der Überspannung des H_2 am Pb. Steht das Pb in Berührung mit einem Metall ohne Überspannung, z. B. Pt, oder mit einem Depolarisator, z. B. blankes Blei (ohne Schutzhaut) in Ggw. von PbO_2 , so wird es von W. aufgelöst. Daher kann man formierte Akkumulatortafeln nicht in W. konservieren. (Bull. Soc. chim. Belg. 36. 261—70.) HEIMANN.

A. Grumbach, *Über photovoltische Elemente mit Glycerin.* (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 180. 1102; C. 1925. II. 1338.) Vf. unterscheidet zwischen dem Potential, das sich bei kurzer Belichtung der Elektrode einstellt (BECQUEREL-Effekt) u. dem „Adsorptionspotential“, welches von der Zeit — im Gegensatz zum BECQUEREL-Potential | unabhängig ist u. sich erst längere Zeit nach dem Versuchs-

beginn einstellt. An der Elektrode Pt | wss. *Glycerin* sind beide negativ u. dem absol. Werte nach bei mittleren Konz. maximal; dieses Maximum kann übrigens durch die Lichtabsorption der Fl. vorgetäuscht sein. In einer Lsg. von KCl in *Glycerin* sind die beiden Potentiale positiv. In wss. Lsg. von *K-Fluoresceinat* ist das BECQUEREL-Potential negativ, das „Adsorptionspotential“ positiv. Löst man in W. so viel *Glycerin*, daß die Lsg. schon keinen Effekt gibt, u. so wenig *Fluoresceinat*, daß sie noch keinen Effekt aufweist, so zeigt die entstandene ternäre Mischung einen starken positiven Endeffekt („Adsorptionspotential“). (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1169—71.)

BIKERMAN.

Carl W. Tucker, *Eine Untersuchung photovoltaischer Ketten*. Vf. mißt die EK. der Ketten I. Pt | Cu_2O (belichtet), Elektrolyt (Na_2SO_3 , MOHRsches Salz, K_2SO_4 , K_2SO_4-NaOH , $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $K_2SO_4-H_2SO_4$, Na-Oxalat) Cu_2O | Pt; II. Cu | Cu_2O (belichtet), Elektrolyt (die vorigen u. Na-Oxalat-NaCl, Na-Oxalat-Na-Formiat, NaCl, Na-Formiat, NaCl-K BrO_3 , Na-Formiat-K BrO_3); III. Pt | *AgCl* (*AgBr* bzw. *AgJ*) (belichtet), Elektrolyt (Na_2SO_3 , Na-Oxalat, KCl, K_2SO_4 , $KBrO_3$, $AgNO_3$), Halogensilber | Pt; IV. Ag | *AgCl* bzw. *AgJ* (belichtet), Elektrolyt (Na-Oxalat, K_2SO_4 , $KBrO_3$, $AgNO_3$, mit *AgCl* gesätt. K_2SO_4 , $KBrO_3-NaCl$, K_2SO_4-NaCl , NaCl). Die Elektroden bestanden aus Cu- bzw. Pt-Blech oder -Drahtnetz u. waren a) mit einer dicken, b) mit einer dünnen, ungleichförmigen Schicht von Cu_2O bzw. Halogensilber überzogen. Die Belichtung erfolgte durch eine 200 Wattlampe in 10 cm Entfernung von der Elektrode. — Kette I u. III geben nur kleine Photopotentiale u. zwar für die reduzierenden Lsgg. mit der Belichtungsdauer langsam ansteigende anod. Wrkg., für die oxydierenden Lsgg. langsam ansteigende kathod. Wrkg. der belichteten Elektrode. Die Photopotentiale fallen in der Reihenfolge $AgCl > AgBr > AgJ$; doch sind die Unterschiede nur gering. In Kette II u. IV tritt bei Verwendung von Cu-Drahtnetzelektroden oder von Ag-Elektroden mit einer ungleichförmigen Schicht von Halogensilber u. von Elektrolyten ohne NaCl oder Na-Formiat der sogenannte „MINCHIN-Effekt“ auf: die belichtete Elektrode ist zuerst Anode u. wird bei fortgesetzter Belichtung Kathode. Die anfängliche anod. Tendenz dauert in einer oxydierenden Lsg. länger an als in einer reduzierenden. Wird die Lichtquelle entfernt, nachdem die belichtete Elektrode Kathode geworden ist, so nimmt die kathod. Tendenz der belichteten Cu | Cu_2O Elektrode noch zu; dann fällt die EK. langsam auf 0. Cu-Blechelektroden mit einer gleichförmigen, dicken Cu_2O -Schicht sind bei Belichtung stets Anode. Die allgemeine Form der Zeit-Volt-Kurve ist von der Natur der Lsg. unabhängig. Die anod. Wrkg. ist stärker als bei Kette I. Die EK. geht durch ein Maximum, das in reduzierenden Lsgg. höher als in oxydierenden Lsgg. u. in NaCl- u. Na-Formiathaltigen Lsgg. am geringsten ist. In NaCl- $Na_2C_2O_4$ ist die belichtete Cu-Drahtnetz | Cu_2O -Elektrode dauernd Anode, in Na-Formiat, Na-Formiat-K BrO_3 u. NaCl-K BrO_3 dauernd Kathode, in Na-Formiat-Na-Oxalat bzw. in NaCl geht die EK. durch ein positives bzw. negatives Maximum u. ändert dann das Vorzeichen. Mit einer gleichförmigen Schicht von *AgCl* überzogene Ag-Blechelektroden sind in NaCl-haltigen Elektrolyten dauernd Kathode, in mit *AgCl* gesätt. K_2SO_4 erst Kathode, dann Anode. — Vf. diskutiert seine eigenen u. die Ergebnisse von BECQUEREL, MINCHIN, WILDERMAN, CASE u. GARRISON im Anschluß an die Theorie von BANCROFT (Journ. physical Chem. 12. 209; C. 1908. II. 1981), daß Oxydation oder Reduktion der lichtempfindlichen Substanz zu erwarten ist, je nachdem die Belichtung in einer oxydierenden oder reduzierenden Umgebung stattfindet. In Kette I u. III hat daher bei einem reduzierenden Elektrolyten die belichtete Elektrode, die photochem. reduziert wird, die Tendenz, als Anode zu fungieren, um das gestörte Gleichgewicht durch Oxydation des reduzierten Cu_2O bzw. Halogensilbers u. Red. des Cu_2O bzw. Halogensilbers an der unbelichteten Elektrode wiederherzustellen, analog wird bei einem oxydierenden Elektrolyten die belichtete Elektrode Kathode. In photovoltaischen Ketten, bei denen das Elektrodenmetall u. das Metall des lichtempfindlichen Stoffes dasselbe ist (Kette II u. IV), führt Belichtung eine Red. des letzteren z. B. des Cu_2O herbei, weil dieses sich wegen der Neigung des Cu, Cu_2O zu reduzieren, in reduzierender Umgebung befindet. Wenn die lichtempfindliche Substanz eine dicke gleichförmige Schicht auf der Elektrode bildet, so daß die Bldg. von Lokalelementen minimal ist, wird demnach die belichtete Elektrode Anode. Bei dünnen, ungleichförmigen Schichten entstehen dagegen in der belichteten Elektrode Lokalelemente. Wenn diese die Neigung zur Polarisation haben, kann die belichtete Elektrode nach längerer Belichtung Kathode werden. Wenn sie sich nicht polarisieren, sondern vollständig reversibel sind, wird das Verh. der belichteten Elektrode durch

die Natur des Elektrolyten bestimmt (Kathode in oxydierender oder neutraler, Anode in reduzierender Lsg.). Wenn die Reversibilität nicht vollständig erreicht ist, fungiert die belichtete Elektrode in oxydierenden oder neutralen Lsgg. als Kathode, in reduzierenden Lsgg. evtl. als Kathode. (Journ. physical Chem. **31**. 1357—80. Cornell Univ.) KRÜGER.

Elbert D. Botts und Francis C. Krauskopf, *Einige elektrochemische Untersuchungen des Titans*. Vff. prüfen die für die Herst. von kristallinem Ti nach der Methode von NILSON u. PETERSSON (Ztschr. physikal. Chem. **1**. 28 [1887]) günstigsten Bedingungen u. erhalten sehr reines (bis 99,90/100ig.) Ti in Stücken bis zu 5 g. Ersatz des Na durch K führte nur zu amorphem Ti; bei Red. mit Al, Mg oder Hg entstand kein Ti. — Es wird die EK. der Ketten: Cu bzw. Cd | n. H₂SO₄ | Ti, Hg | Hg₂Cl₂, n. KCl | gesätt. NH₄NO₃ | n. CuSO₄ | Ti, Hg | Hg₂Cl₂, n. KCl | gesätt. NH₄NO₃ | n. H₂SO₄ | Ti, Ti | n. H₂SO₄, HF | Cu bei ca. 25° gemessen. In den ersten 3 Ketten erscheint Ti sogar weniger akt. als H; Zusatz von HF bewirkt jedoch Umkehr des Vorzeichens u. starkes Anwachsen der EK. Die Vorbehandlung der Ti-Elektrode hat einen erheblichen Einfluß auf das Potential. Vff. bestimmen ferner die EK. der Ketten Ti | Ti₂(SO₄)₃ bzw. TiCl₃ | gesätt. KCl | n. KCl, Hg₂Cl₂ | Hg u. finden für Ti in 1/4-mol Ti₂(SO₄)₃- bzw. TiCl₃-Lsg. T_{iH} = -0,23 bzw. -0,18 V; Zusatz von etwas HF erhöht es um ca. 0,22 Volt. Mit der Zeit steigt das Potential infolge Hydrolyse. Zusatz von H₂SO₄ bzw. HCl zur Ti-Salzlsg. bewirkt deutliche Abnahme, Zusatz von K₂SO₄ bzw. KCl geringe Zunahme des Ti-Potentials; Ggw. kleiner Mengen KF hat eine sehr schwache Verminderung, Ggw. größerer Mengen einen Anstieg auf etwa den mit HF erhaltenen Wert zur Folge. Ti verdrängt das andere Metall aus Lsgg. von AgF, PbF₂, CdF₂, PtCl₄ + HF, CuF₂, AuBr₃ (langsam), AuCl₃ (sehr langsam) aber nicht aus CoF₂, NiF₂, ZnF₂, PtCl₄, FeF₂, CuSO₄, AgNO₃, Ag-Acetat, HgCl₂, HgNO₃ u. CdSO₄. In den Fluoridlsgg. mit Ausnahme von Co, Ni u. Fe verhält sich demnach Ti den Potentialmessungen entsprechend, in den übrigen Lsgg. ist es äußerst inakt. Vff. nehmen an, daß das nach den Gleichungen Ti + 2 MeSO₄ = Ti(SO₄)₂ + 2 Cu, Ti(SO₄)₂ + H₂O = Ti(OH)₄ + 2 H₂SO₄ entstandene Ti(OH)₄ eine Schutzhaut bildet, die den weiteren Angriff des Ti verhindert; HF löst den Oxydfilm auf. Für diese Oxydtheorie spricht auch die Tatsache, daß Ti mit HNO₃ unter Bldg. eines sichtbaren weißen Films reagiert, worauf die Einw. aufhört, u. ähnlich wie Al „Ventilwrkg.“ zeigt. Bei Durchgang von Wechselstrom durch die hintereinander geschalteten Zellen Pb | Na₂HPO₄ | Ti—C | CuSO₄ | C wird auf einer C-Elektrode Cu abgeschieden. (Journ. physical Chem. **31**. 1404—19. Univ of Wisconsin.) KRÜGER.

Sydney Raymond Carter, Frederick Measham Lea und Robert Anthony Robinson, *Der Einfluß von Salzsäure auf das Elektrodenpotential zwischen Quecksilber und Mercurchlorid*. Vff. messen bei 18° in N₂-Atmosphäre die EK. der Kette Hg | Hg₂Cl₂, x-n. HCl | x-n. HCl | n. HCl | n. KCl | n. KCl, Hg₂Cl₂ | Hg für x = 10,0 bis 0,0027. Bei einer Zelle mit 0,05-n. HgCl₂ in 3-n. HCl bedeckte sich die Hg-Oberfläche mit einer grauen Haut, die EK. schwankte mehrere Tage beträchtlich u. näherte sich dem gleichen Wert wie das Potential einer Zelle mit Hg₂Cl₂ in 3-n. HCl. HgCl₂ wird durch Hg nur langsam reduziert. Ggw. von 0,05-m. HgCl₂ verändert die EK. obiger Kette nur wenig, besonders bei hohen HCl-Konz. (Erhöhung der EK. infolge Herabsetzung der [Cl⁻] durch Bldg. komplexer Ionen). Bei Gleichgewicht zwischen Hg, Hg₂Cl₂ u. HgCl₂ (vgl. RICHARDS u. ARCHIBALD, Ztschr. physikal. Chem. **40**. 385; C. 1902. I. 1153) muß das Elektrodenpotential zwischen einer Hg-Elektrode u. Hg₂⁺⁺-Ionen dem an einer Pt-Elektrode gemessenen Oxydationspotential zwischen Hg₂⁺⁺- u. Hg⁺-Ionen gleich sein. Potentialbest. an einer Pt-Elektrode in einer gesätt. Lsg. von Hg₂Cl₂ in HCl verschiedener Konz. mit verschiedenem Anfangsgeh. an HgCl₂ (vgl. folgendes Ref.) ergaben, daß für HgCl₂-Konz. unterhalb der Gleichgewichtskonz. diese Potentiale mit den oben gefundenen Elektrodenpotentialen ident. sind; [HgCl₂] nimmt allmählich bis zur Gleichgewichtskonz. zu. Für HgCl₂-Konz. oberhalb der Gleichgewichtskonz. war das an der Pt-Elektrode erhaltene Oxydationspotential höher als das Elektrodenpotential an einer Hg-Elektrode. Bei niedrigen HCl-Konz. (0,01—2,7-n.) zeigten sich Abweichungen von diesem Verh. Wahrscheinlich stellt bei in bezug auf HCl u. HgCl₂ sehr verd. Lsgg. das an der Pt-Elektrode gefundene Potential nicht das wahre reversible Oxydationspotential dar. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1906—11.) KRÜGER.

Sydney Raymond Carter und Robert Anthony Robinson, *Das Oxydations-Reduktionspotential von Mercur- und Mercurichlorid in salzsaurer Lösung*. (Vgl.

vorst. Ref.) Es wird die EK. der Kette $\text{Pt} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \gamma \text{HgCl}_2, x\text{-n. HCl} | x\text{-n. HCl} | \text{n. HCl} | \text{n. KCl} | \text{n. KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ bei 18° ($x = 0,01-10,0$) bestimmt. Zeitlich konstante u. reproduzierbare Potentiale wurden nur erhalten, wenn die Elektrode bis zu beträchtlicher Tiefe vollständig in eine Hg_2Cl_2 -Paste eingebettet u. die gel. Luft durch einen N_2 -Strom entfernt wurde. Für das Potential E des Oxydationselements bei konstanter $[\text{HCl}]$ wird die Beziehung $E = E_0' + 0,058 \log [\text{HgCl}_2]$ abgeleitet. Dies logarithm. Gesetz gilt in den verdünnteren HgCl_2 -Lsgg., versagt aber, wenn $[\text{HgCl}_2]$ u. $[\text{HCl}]$ von gleicher Größenordnung sind; bei niedriger HCl -Konz. ist der Faktor kleiner, bei hohen größer als der theoret. Wert 0,058. Die Abweichungen vom logarithm. Gesetz bei höheren HgCl_2 -Konz. können durch Bldg. komplexer Ionen, insbesondere HgCl_4^{2-} -Ionen erklärt werden. Die von RICHARDS u. ARCHIBALD (l. c.) beobachtete anomale Wrkg. von mehr als 5-n. HCl auf die Bldg. komplexer Ionen wird bestätigt. — Vergleich mit der früher bestimmten Kurve des Oxydations-Red.-Potentials von SO_2 (vgl. CARTER u. JAMES, Journ. chem. Soc., London 125. 2231; C. 1925. I. 1389) läßt schließen, daß für HCl -Konz. bis 0,2-n. Hg_2Cl_2 durch SO_2 zu Hg reduziert, für Konz. über 2-n. fast vollständig zu HgCl_2 oxydiert wird. Für HCl -Konz. zwischen 0,2- u. 1-n. ist nur eine geringe oxydierende Wrkg. zu erwarten; in dem Bereich von 0,16- bis 2-n. HCl findet zugleich unabhängig von der SO_2 Zers. von Hg_2Cl_2 in Hg u. HgCl_2 statt. Bei den Verss. von STEWART u. WARDLAW (Journ. chem. Soc., London 121. 1481; C. 1923. I. 291) war anscheinend z. T. das Gleichgewicht nicht erreicht. Die nach den Angaben von STEWART u. WARDLAW über die Einw. von SO_2 auf HgCl_2 in Ggw. von HCl gezeichnete Kurve des Oxydationspotentials von SO_2 hat eine ähnliche Form wie die von den Vff. direkt gemessene, liegt aber (z. T. vielleicht wegen der verschiedenen Vers.-Temp.) um ca. 0,2 Volt höher. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1912—23. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

KRÜGER.

J. D. Stranathan und John Strong, Viscosität, elektrische Leitfähigkeit und spezifisches Volumen von Essigsäure-Zinnchloridlösungen. Es wird Viscosität η , D. u. elektr. Leitfähigkeit von Essigsäure- SnCl_4 -Gemischen für Molbruchkonz. m an SnCl_4 von 0,024—0,41 bei 25° gemessen. Die Gemische bilden sich unter starker Wärmenentw.; die Volumenkontraktion beträgt bis $32,1\%$ bei $m = \text{ca. } 0,31$ des aus dem Additivitätsgesetz berechneten Vol. Die η - m -Kurve hat ein hohes Maximum bei $m = 0,25$; η ist hier 282-mal so groß als der aus dem Additivitätsgesetz berechnete Wert. Bei 0° ist die Lage des Viscositätsmaximums wahrscheinlich dieselbe. Die bzgl. der Viscosität des Lösungsm. korrigierte molare Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem m zunächst zu. Vff. schließen, daß sich die Verb. $\text{SnCl}_4 \cdot 3 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ bildet. (Journ. physical Chem. 31. 1420—28. Univ. of Kansas.)

KRÜGER.

W. Peddie, Webers Theorie des Molekularmagnetismus und das innere Feld. Nach den Ausführungen des Vf. ist WEBER (vgl. Pogg. Annalen [1852]) der Urheber der modernen Theorie des Molekularmagnetismus. (Nature 120. 80—81. Dundee, Univ. Coll.)

E. JOSEPHY.

D. M. Bose, Die Rolle des Kreiselektrons bei paramagnetischen Erscheinungen. Vf. unternimmt es, die paramagnet. Erscheinungen aus Annahmen zu erklären, die nicht die Einstellung eines Mol. oder Ions im Magnetfeld verlangen. Es wird angenommen, daß von den beiden Drehimpulsen, die ein in einer geschlossenen Bahn bewegtes Elektron hat, nämlich der durch die Quantenzahl s charakterisierte Kreisel-drehimpuls u. der durch $l = k - 1$ charakterisierte Drehimpuls seiner Bahn, nur der erstere für paramagnet. Effekte verantwortlich ist. Ferner können sich die Rotationsachsen dieser Elektronen entweder parallel oder antiparallel zum Magnetfeld einstellen, u. das resultierende magnet. Moment eines Atoms oder Ions mit einer unvollständigen inneren Schale ist gleich der algebraischen Summe der Kreisel-drehimpulse aller der Elektronen, die sich im Magnetfeld einstellen können. Vf. zeigt, daß auf Grund der angegebenen Annahmen die magnet. Eigg. der Eisengruppe weitgehend erklärt werden können. (Ztschr. Physik 43. 864—82. Calcutta, Univ. College of Science.) LESZYNSKI.

E. S. Bieler, Die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität von NaCl aus Daten über die Intensitäten der Röntgenstrahlenreflexionen. (Vgl. S. 222.) Vf. gibt eine Methode zur Berechnung der magnet. Suszeptibilität aus den Kurven der Elektronenverteilung in den Atomen einer diamagnet. Substanz an. Diese Methode wird auf NaCl angewandt, wobei die von BRAGG, JAMES u. BOSANQUET (Philos. Magazine [6] 41. 309. 42. 1. 44. 433; C. 1921. I. 713. III. 1264. 1923. I. 1262) u. von COMPTON (Bull. Am. Phys. Soc. 1. Nr. 7. S. 15 [1926]) aus Messungen der Intensitäten der Röntgenstrahlen-

reflexionen erhaltenen Elektronenverteilungskurven zugrunde gelegt wurden. Die ziemlich befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Suszeptibilitäten liefert eine neue Kontrolle der Gültigkeit der Berechnung der Elektronenverteilung aus Röntgenstrahlenreflexionsmessungen. (Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 20. Sect. III. 489—95. 1926.) E. JOSEPHY.

St. Procopiu, *Einfluß von mechanischen Einwirkungen und von Wechselströmen auf die Unstetigkeiten der Magnetisierung des Eisens*. Der Barkhauseneffekt (vgl. Physikal. Ztschr. 20. 401 [1919]), d. h. die sprunghafte Änderung der Permeabilität von Eisen während des Magnetisierens, wird sehr verstärkt, wenn man auf das Eisen klopft oder es in ein magnet. Wechselfeld (z. B. durch Annähern eines durch Wechselstrom durchflossenen Kupferdrahtes) einbringt. Offenbar erleichtert das mechan. oder magnet. „Rühren“ die Einstellung von Elementarteilchen im magnet. Feld. Durch einen konstanten elektr. Strom wird der Effekt abgeschwächt. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1163—65.) BIKERMAN.

Suzanne Veil, *Über das magnetische Verhalten modifizierter Hydroxyde in Wasserstoffperoxyd*. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 182. 1146; C. 1926. II. 713.) Durch Kochen mit W. wird die magnet. Suszeptibilität von Nickelhydroxyd u. von Eisenhydroxyd herabgesetzt, die von geglühten Oxyden erhöht. Durch nachträgliche Behandlung mit H₂O₂ wird die magnet. Suszeptibilität der beiden Oxyde u. des Fe(OH)₃ nicht verändert, die von Ni(OH)₂ schwach erhöht. Die Wrkg. von H₂O₂ wird also durch vorhergehende Erwärmung der Hydro- u. Oxyde mit W. fast aufgehoben, ebenso wie die katalyt. Wrkg. der Hydro- u. Oxyde auf die Zers. von H₂O₂ dadurch abgeschwächt wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1171—72.) BKM.

Colin Campbell und **Donald Whitley Woodhead**, *Streifige photographische Aufnahmen von Explosionswellen*. (Vgl. Journ. chem. Soc., London 1926. 3010; C. 1927. I. 1131.) Vff. untersuchen die Bedingungen, unter denen die früher bei einem 2 CO + O₂-Gemisch beobachteten streifigen Aufnahmen von Explosionswellen erhalten werden. Es wurden horizontale, 2—3 m lange, am entfernten Ende offene Glasrohre verwandt; die Zündung erfolgte durch die Explosionswelle eines H₂-O₂-Gemisches. Die scheinbar wellige Form der Explosionswelle trat bei mit Wasserdampf gesätt. u. auch in gut getrockneten 2 CO-O₂-Gemischen, auch solchen mit Zusatz von CO, N₂ oder O₂ auf; bei Ersatz von CO durch mehr als 3% H₂ wurden die Streifungen unendlich, bei mehr als 6% H₂ hörten sie auf. Streifige Aufnahmen gaben ferner Gemische von O₂ mit CH₄, C₂H₆, C₂H₄, CS₂ u. (CN)₂ u. H₂-O₂-Gemische mit großem O₂-Überschuß in Ggw. von ThO₂. Der Abstand aufeinanderfolgender Wellungen der Wellenfront hängt von dem inneren Durchmesser des Rohres ab, ist aber bei höheren Anfangsdrücken (bis 3 at) nicht wesentlich anders als bei Atmosphärendruck. Die schärfsten Aufnahmen werden erhalten, wenn nur die Gasschichten an den Rohrwänden der Camera sichtbar sind; die durch ein Fenster im obersten Teil des Rohres sichtbaren Wellungen erfolgten abwechselnd mit den im untersten Teil sichtbaren. — Vff. können noch nicht entscheiden, ob die Erscheinung auf induzierten Schwingungen des App. oder auf einer period. Fortpflanzung der Explosionswelle beruht. Nach der Annahme von GREIG ließe sie sich auch damit erklären, daß der Teil der Wellenfront, dessen Licht auf den photograph. Film einwirkt, eine Schraubenlinie an den Rohrwänden zurücklegt. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1572—78. Manchester, Univ.) KRÜGER.

A. Keith Brewer, *Einige Faktoren, die die Entzündung von Kohlenoxyd und Sauerstoff beeinflussen*. In bestimmter Vers.-Anordnung wird gezeigt, daß die Entzündung eines CO- u. O₂-Gemisches bei konstantem Druck von der Funkenenergie abhängt. Diese wird in den Vers. für verschiedene Kondensatorkapazitäten gemessen (Tabelle). Weiter wird der Einfluß von kleinen zugefügten Mengen von Wasserdampf gemessen (Tabelle). In weiteren Tabellen werden die Partialdrucke von Ar, N₂, CO₂ u. Chf. (gasförmig) angegeben, durch deren Beigabe die Entzündungstemp. auf das 16-fache erhöht wird. Dann werden die Partialdrucke von Wasser, H₂, A., A., OS₂ gemessen, die nötig sind, um in 14 cm explosivem Gemisch die Entzündungsenergie auf 200, 100 u. 50 Volt herabzusetzen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13. 689—94.) BENJAMIN.

Yüzaburô Nagai und **Minao Furihata**, *Bestimmung der Minimalenergie, die nötig ist, um ein Luft-Äthylätherdampfgemisch zur Entzündung zu bringen*. Die Energie wird bestimmt nach einer von BONE u. WESTEN (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 110. 615; C. 1926. II. 8) ausgearbeiteten Methode. Die bei 500 u. 760 mm Druck

gemessenen Energiewerte für Gemische mit 2,5—6,65% Ä.-Geh. werden graph. u. tabellar. aufgezeichnet. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 352—54.) BENJAMIN.

Yūzaburō Nagai und Minao Furihata, Die Einwirkung von Äthylbromid auf die Minimalenergie, die nötig ist, um ein Luft-Äthylätherdampfgemisch zur Entzündung zu bringen. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse zeigen, daß die Minimalenergie, die zur Entzündung nötig ist, mit zunehmendem Bromäthylgehalt wächst, ausgenommen für Mischungen mit sehr geringem Gehalt an Ä. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 355 bis 360.) BENJAMIN.

F. Bourion und E. Rouyer, Ebullioskopische Konstante wässeriger Lösungen von Kaliumchlorid und Molekulargleichgewichte des Resorcins in diesem Medium. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1064—66. — C. 1927. II. 1445.) BIKERMAN.

N. Kameyama und S. Oka, Untersuchung und Berechnung der Bildungswärme des Calciumcyanamids. (Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 30. 317—23. — C. 1927. II. 1548.) COHN.

A. Carrelli und Peter Zwingsheim, Die Bildungswärme der K₂-Moleküle. Zwischen 240 u. 310° wurde die Zahl der K₂-Moll. im K-Dampf aus der Intensität der mit weißem Licht erhaltenen Fluoreszenzstrahlung bestimmt. Die Dissoziationswärme wurde aus der Verdampfungswärme der K₂-Moll. u. aus der Abnahme der Mol.-Konz. mit wachsender Temp. erhalten. Sie ergibt sich auf dem ersten Wege zu 14 500 cal. = 0,63 V, auf dem zweiten zu 12 100 cal. = 0,53 V, während sich nach der von FREDRICKSON, WATSON u. RINKER (Physical Rev. [2] 29. 917 [1927]) gegebenen Formel für die Absorptionsbanden des K₂ 0,68 V errechnen würden. $ck_2 : ck = 0,003$ bei 277°, 0,02 bei 727°. (Ztschr. Physik 44. 643—52. Berlin, Univ., Physikal. Inst.) R. K. M.

A. Campetti, Compendio di chimica fisica ed elettrochimica. 2. edizione. Milano: F. Valardi 1927. (VIII, 610 S.) Biblioteca di scienze fisiche e naturali. L. 70.—

Johannes Diderik van der Waals, Lehrbuch der Thermostatik, das heißt des thermischen Gleichgewichtes materieller Systeme. Nach Vorlesgn. von J. D. v. d. WAALS, bearb. von Philipp Kohnstamm. Tl. 2. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1927. gr. 8°. 2. Primäre Gemische. 2. Aufl. (VIII, 402 S.) M. 22.—; Lw. M. 24.—

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

N. Andrejew, Eine neue Methode zur Untersuchung der kolloiden Systeme. Vorläufige Mitt. Zwecks quantitativer Unters. kolloidchem. Vorgänge suchte Vf. die Zerstreuung des Lichtes, welches durch eine kolloide Lsg. durchdringt, mit Hilfe eines Kaliumphotoelements zu bestimmen. Die sehr einfache Apparatur wird an Hand einer Skizze beschrieben. Die Konz. von kolloider Kolophoniumlsg., Bariumcarbonatol u. einer Emulsion von Staphyloc. albus, die Bldg. kolloider S-Lsg. u. die Koagulation von 0,0044% ige Mastixlsg. mittels einer BaCl₂-Lsg. wurden in dem App. untersucht u. die Vorgänge graph. dargestellt. Im Gegensatz zu thyndallometr. Messungen, die nur relative Werte liefern können, liefert die Methode absolute Werte. Man kann also durch die Messungen der „Trüben“ die Konz. kolloider Lsgg. oder kolloider Stoffe in Gemischen, z. B. Bakterien in Emulsion, ermitteln u. die Koagulationsvorgänge quantitativ verfolgen. (Kolloid-Ztschr. 43. 14—17. Petrograd, Pasteur-Inst.) WURSTER.

S. S. Bhatnagar, N. A. Yajnik und Vasu Dev Zadoo, Untersuchungen über „Photosole“. I. Vff. untersuchen das Verh. der Gemische von Ag-Sol (nach BREDIG) u. As₂S₃- bzw. Sb₂S₃-Sol u. von Au-Sol (nach BREDIG u. nach ZSIGMONDY) u. As₂S₃- bzw. Sb₂S₃-Sol im Dunkeln u. im Licht, jeweils mit u. ohne Einw. von Luft. Im Dunkeln tritt keine Veränderung ein; unter dem Einfluß von Licht oder Licht + Luft erfolgt langsamer Farbwechsel. Diffuses Licht hat keinen, Sonnenlicht jedoch einen merklichen Effekt auf das Gemisch von Au- u. As₂S₃-Sol. Die verfarbten Gemische enthalten Ag₂S bzw. Au₂S, freien S u. arsenige bzw. antimionige Säure. Vff. nehmen an, daß zuerst durch Hydrolyse des Sulfidsols die betreffende Säure u. H₂S entsteht, der unter dem Einfluß von Licht u. Luft in H₂O u. S übergeht; die anfänglich gebildeten kleinen Mengen Schwermetallsulfid wirken als lichtempfindliche Zentren u. beschleunigen die chem. Umwandlungen. (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 4. 209—16. Lahore, Univ. of the Punjab.) KRÜGER.

Giulio Stella, Kolloide Mischlösungen von Calciumcarbonat und Calciumphosphat. Vff. dehnst seine früheren Unters. (vgl. Kolloid-Ztschr. 40. 112; C. 1927. I. 249) auf die Mischungen von CaCO₃—Ca₃(PO₄)₂ aus, um über den physikochem. Zustand dieser Salze in Knochen u. Blut Klarheit zu schaffen. Die kolloide Mischlsg. wurde durch

Mischen von n. Na₂CO₃, n. Na₃PO₄ u. n. CaCl₂ u. Gelatine bei 90—95° hergestellt. Das Verhältnis der beiden Salze kann dabei in weiten Grenzen schwanken. Die größte Konz., die jedes Salz in der Mischung erreichen kann, ist nicht nur von der Gelatinekonz., sondern auch von der des zweiten Ca-Salzes abhängig; CaCO₃ darf nur bis zu nicht ganz 0,006 g-Äquivalent pro l die Hälfte des Ca₃(PO₄)₂ übertreffen. Dieses kann in der Mischung eine Konz. erreichen, die 2—3-mal so groß ist wie diejenige, die es einzeln bei derselben Gelatinekonz. u. nach derselben Methode bereitet erreichen kann. Der Niederschlag der beiden Salze beim Verhältnis 1 Ca₃(PO₄)₂: 1/2 CaCO₃ stellt ein von Gelatine bei 80—90° peptisierbares Gel dar; bei dieser optimalen Konz. erhält man Sole größter Dispersität. Der gemischte Nd. ist leichter peptisierbar als das Ca₃(PO₄)₂ allein. In dem Nd. war keine doppelbrechende (kristalline) Substanz nachzuweisen. Bei der größten relativen, in kolloidem Zustande im Nd. verbleibenden Menge CaCO₃ kann man eine Mischverb. der Zusammensetzung 3 CaCO₃:2 Ca₃(PO₄)₂ annehmen. (Kolloid-Ztschr. 43. 21—26. Padua, Univ.) WURSTER.

P. P. v. Weimarn, *Weitere Bemerkungen zu den Fällungsgesetzen*. Vf. weist darauf hin, daß das vor der Vollendung eines Krystallisationsprozesses gültige Fällungsgesetz nicht mit dem nach Vollendung dieses Prozesses geltenden verwechselt werden darf. Im ersten Falle gilt: Mit steigender Konz. der reagierenden Lsgg. geht die mittlere Korngröße des Nd. durch ein Maximum, das sich dann allmählich nach den Gebieten geringerer Konz. verschiebt. Weiterhin wird die Richtigkeit der gefundenen Maxima der Fällungskurven im Gegensatz zu den nach Ansicht des Vf. mißverständlichen Befunden anderer Vf. aufrechterhalten. Die Ursachen der Auftretens von Gallerten mit Netzwerkstruktur (BaSO₄ in A.-W.-Gemischen u. Al(OH)₃ in W.) werden erklärt u. weiterhin die Richtigkeit der Fällungskurven bei normalen Fällungen von Au gezeigt. (Kolloid-Ztschr. 43. 26—30. Kobe 1927.) WURSTER.

Pierre Thomas und Marie Sibi, *Beitrag zum Studium der Struktur der Gele. Versuche zur Krystallisation des l-Arabinoseosazons*. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 183. 282; C. 1926. II. 2774.) Das Osazon der l-Arabinose bildet unter gewöhnlichen Bedingungen kurze, radialstrahlige angeordnete Krystalle, welche durch Zusatz von Gummi in lange, haarförmige, feine Spieße übergehen. Außerdem tritt durch diesen Zusatz eine Verfestigung der ganzen M. ein. Die Nadeln nehmen große Mengen W. in ihren Capillaren auf. Man erhält also durch geeignet gewählte Fremdstoffe eine Krystallart des l-Arabinoseosazons, welche zur Bldg. eines Pseudogels führt. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 540—42.) ENSZLIN.

M. R. Mehrotra und K. C. Sen, *Peptisation von Metallhydroxyden in Gegenwart von Zuckern*. (Vgl. S. 393.) Vf. bestimmen die minimalen Mengen von Rohrzucker, Traubenzucker, Fructose u. Lactose, die die Fällung von Cu(OH)₂, HgO, Fe(OH)₃ u. Ce(OH)₃ durch überschüssige NaOH verhindern. Bei Fe u. bei höheren Konz. von Cu erfolgte die Peptisation erst, nachdem die Mischung einige Min. geschüttelt worden war; bei Hg fiel dagegen aus den anfangs klaren Gemischen mit der Zeit HgO aus. Die minimale, zur Peptisation erforderliche Zuckermenge hängt vom Gesamtvol. (außer bei ganz kleinen Mengen von Metallionen nimmt das Verhältnis Metall:Zucker mit wachsendem Vol. zu) u. der angewandten Menge NaOH ab. Bei höheren Alkalimengen macht sich bei Cu(OH)₂ eine peptisierende Wrkg. bemerkbar, während bei HgO wahrscheinlich eine koagulierende Wrkg. der NaOH besteht. Nur in wenigen Fällen ist die Menge des peptisierten Hydroxyds direkt proportional der vorhandenen Zuckermenge; im allgemeinen hängt das molekulare Verhältnis Metall:Zucker von der Menge des peptisierten Hydroxyds, dem Vol. der Lsg. u. der Alkalimenge ab. Das Peptisationsvermögen von Rohrzucker u. Lactose u. von Traubenzucker u. Fructose ist beträchtlich verschieden. Die Peptisierbarkeit für Chloridlsgg. fällt bei Traubenzucker u. Fructose in der Reihenfolge Cu > Fe > Hg > Ce, bei Rohrzucker in der Reihenfolge Cu > Ce > Fe > Hg, bei Lactose in der Reihenfolge Cu > Fe > Ce > Hg. — Die Ergebnisse sprechen gegen die Bldg. bestimmter chem. Verb. zwischen Metallhydroxyd u. Zucker. Das Alkali spielt bei der Peptisation eine wichtige Rolle. Wahrscheinlich muß ein gewisser minimaler Alkaliüberschuß zugegen sein, damit Zucker überhaupt die Hydroxydfällung verhindern kann. (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 4. 117—29. Allahabad, Univ.) KRÜGER.

Kshitish Chandra Sen, *Peptisation von Eisen- und Chromhydroxyd in Gegenwart von Nichtelektrolyten und der Einfluß von Säure und Alkali auf die Peptisation*. (Vgl. vorst. Ref.) Werden FeCl₃- oder CrCl₃-Lsgg. in Ggw. von Glycerin mit steigenden Mengen NaOH versetzt, so existiert in der Nähe des Neutralisationspunktes ein ge-

wisser Bereich der Instabilität; bei niedrigeren oder höheren Alkalikonz. werden positiv bzw. negativ geladene Kolloidteilchen erhalten. Bei $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wird durch Glycerin die zur Peptisation erforderliche NaOH herabgesetzt. Mit steigender Metallsalzkonz. wächst der Instabilitätsbereich. Eine spezif. Wrkg. der Nichtelektrolyte auf die zur Peptisation erforderliche NaOH -Menge zeigt sich nur bei den minimalen zur Verhinderung der Fällung notwendigen Mengen [in diesem Falle hat z. B. Rohrzucker eine bessere Schutzwrg. für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Cr}(\text{OH})_3$ als Glycerin], aber nicht, wenn die Nichtelektrolyte in großem Überschuß zugegen sind. Vff. schließen, daß die Nichtelektrolyte nicht als Peptisationsmittel im gewöhnlichen Sinne fungieren, sondern daß die Peptisation auf der Adsorption von OH' -Ionen bei Alkaliüberschuß beruht; die Wrkg. der Nichtelektrolyte besteht vielleicht darin, daß die adsorbierte Schicht des Nichtelektrolyten das Wachstum der Hydroxydteilchen verhindert, sie in stärker hydratisiertem Zustande erhält u. dadurch die Peptisation seitens der OH' -Ionen erleichtert. (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 4. 131—35. Allahabad, Univ.) KRÜGER.

R. Haller, Weitere Beiträge zur Kenntnis der bügelunechten Farbstoffe. Vff. hat an einer Reihe von Farbstoffen früher (vgl. Kolloid-Ztschr. 38. 248; C. 1926. I. 3184) gefunden, daß die Bügelunechtheit von Farbstoffen auf die Polydispersität dieser Farbstoffe in w. Lsg. zurückzuführen ist. Um diese Annahme weiter zu beweisen, versuchte Vff. unter Mitarbeit von **Frankfurt** die Farbstoffanteile hoher u. niedriger Dispersität durch erschöpfende Dialyse zu trennen. Bei der Dialyse einer 0,5%ig. Lsg. von *Kongorubin* wurde z. B. ein rubinrotes Dialysat u. ein Rückstand von dunkelblauen Farbstoffkörnern erhalten. Ähnliche Beobachtungen wurden bei *Diaminblau 3 R*, *Kongokorinth*, *Bordeaux extra*, *Azoblau*, *Benzoazurin 3 R* u. *G. Brillantbenzoechtviolett 2 RL* u. *Brillantazurin 5 G* gemacht. Suspendiert man die blauen Ndd. in W., so erhält man eine blaue Suspension, die beim Erhitzen rot, beim Erkalten wieder blau wird. Mit den durch die Dialyse erhaltenen Ndd. u. Filtraten wurden dann Gewebeproben gefärbt u. diese Proben mit dem ZEISSschen Stufenphotometer colorimetr. untersucht. Die Färbungen mit den normalen Farbstofflsgg. zeigen, außer bei Azoblau, bei Einw. heißer Metalle annähernd dieselben Farbtonverschiebungen (Zunahme der Helligkeit). Die Filtrate verhalten sich ähnlich wie die normalen Farbstofflsgg. bei teilweise beträchtlicher Abänderung im Schwarzgeh. der beiden kalt u. heiß behandelten, untersuchten Farbtöne. Wenig Abweichungen zeigen auch die Farbtonkomponenten der Färbungen mit den Farbstofflsgg. der Ndd., so daß die Veränderung des Farbtons von Färbungen bei der Berührung mit h. Metallen nicht der besonderen Labilität der niedrig dispersen Phase zugeschrieben werden kann. Denn auch in den hochdispersen Anteilen der Filtrate treten Farbtonverschiebungen auf. Ein Einfluß bei der Phase niedriger Dispersität findet nur insofern statt, als diese als Träger des höheren Schwarzgeh. fungiert u. dadurch Trübungen des Farbtons hervorruft (vgl. Tabelle im Original). Die Ausscheidung der Farbstoffkörner in der Dialysierhülle ist vielleicht dem Entzug der anorgan. Verunreinigungen der Farbstoffe zuzuschreiben. (Kolloid-Ztschr. 43. 47—50. Großenhain.) WURSTER.

Otto Manfred und **Josef Obrist**, Über den Einfluß der Plastizierung auf die mechanisch-elastischen Eigenschaften plastischer Kunst- und Naturstoffe. III. Zellstoffmassen. (II. vgl. S. 1136.) In Fortsetzung der letzten Mitt. studierten Vff. den Zusammenhang zwischen rein mechan. Behandlung (Kneten, Pressen usw.) u. elast. Verb. an Zellstoffmassen (mit Ausnahme der Kunstfasern). Die techn. Methoden der Plastizierung der *Cellulose* bzw. ihrer Ester werden vom Standpunkt der mechan. u. chem. Desaggregation sowie der nachfolgenden Reaggregation erörtert unter besonderer Berücksichtigung der Rolle der verwendeten Plastifikantien. Untersucht wurden *Celluloid* verschiedener Herkunft, *Cellon*, *Sicoid*, *Rhodoid*, *Trolit*, *Vulkanfiber* u. *Hartkautschuk* (als Vertreter eines Zellstoffersatzes). Auch *Papier* wurde bei der Diskussion mit einbezogen. Für alle Stoffe gilt, daß mit Annäherung des Dispersitätsgrades an einen gewissen Kolloidbereich eine Vergütung der mechan.-elast. Eig. parallel geht, während ein Überschreiten dieses charakterist. Schwellenwertes ein rasches Absinken dieser Qualitäten hervorruft. (Kolloid-Ztschr. 43. 41—46. Brünn, Physikal. Inst. Techn. Hochsch.) WURSTER.

N. Venkatanarasimha Achar und **Francis L. Usher**, Chemische Reaktion an Grenzflächen: Die Entstehung von Acidität in neutralen Salzlösungen. Wenn man sich vorstellt, daß die Moll. an der Oberfläche einer unl. Säure in Berührung mit W. der Dissoziation unterliegen u. wenn die so entstandenen H' -Ionen osmot. akt. sind u.

einen durch das elektrostat. Feld der übriggebliebenen Säureanionen an der Oberfläche bestimmten Bewegungsbereich haben, so ist solch ein System von der äußeren Fl. durch eine Hülle getrennt, die den äußersten Bewegungsbereich der H⁺-Ionen darstellt u. einer für alle Ionen außer für die Säureanionen an der Oberfläche der unl. Säure permeablen Membran äquivalent ist. Wenn die äußere Fl. die wss. Lsg. eines Neutralsalzes ist, so tritt ein Austausch zwischen H⁺-Ionen innerhalb der Hülle u. einer elektr. äquivalenten Zahl von Kationen in der äußeren Fl. ein, wodurch die äußere Fl. sauer wird; die gesamte vorhandene Säure muß mit Zunahme des Lsg.-Vol. pro Oberflächeinheit wachsen oder, wenn dies Verhältnis konstant gehalten wird, sich innerhalb der durch das Prinzip des Membrangleichgewichts bestimmten Grenzen direkt mit der Salzkonz. ändern. Best. der in *KCl*- u. *K₂SO₄*-Lsgg. durch *Stearinsäure*suspensionen erzeugten H⁺-Ionenaktivität u. Gesamtsäuremenge in Abhängigkeit von der Salzkonz. u. der Verdünnung der Suspension bestätigten die Theorie der Vf. Diese ist von MUKHERJEE'S Auffassung (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 2. 191; C. 1926. I. 1380) wesentlich verschieden, insofern als Vf. eine Rk. zwischen unl. Säure u. Neutralsalz in einfachen stöchiometr. Verhältnissen annehmen, d. h. eine reversible chem. Umwandlung, die sich von den gewöhnlichen nur durch ihre Lokalisierung an einer Grenzfläche unterscheidet. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1875—82. Bangalore, Univ. of Mysore; Leeds, Univ.) KRÜGER.

P. Lecomte du Noüy, *Über eine Anomalie in der Verdampfungsgeschwindigkeit von Lösungen des Natriumoleats und Digitonins bei hohen Verdünnungen*. Vf. erklärte die von ihm (Journ. Physique Radium [6] 6. 145; C. 1926. I. 173) gefundenen Minima der Oberflächenspannung bei 3 Konz. der Lsg. dadurch, daß in allen 3 Fällen die Oberfläche der Lsg. mit einer monomolekularen Schicht gel. Substanz bedeckt ist, die Orientierung der Moll. aber verschieden. Bei anderen Konz. bleibt die Oberflächenschicht nicht zusammenhängend, weshalb die freie Oberfläche der sehr verdünnten Lsg. entblößt wird u. die Oberflächenspannung fast bis auf die des reinen Lösungsm. steigt. Ähnliche Minima u. bei gleichen Konz. müßten sich bei der Verdampfungsgeschwindigkeit ergeben. In der Tat wurde gefunden, daß die Zeit der völligen Verdampfung einer *Natriumoleat*lsg. bei 3 Konz. Maxima aufweist, die den Konz. der minimalen Oberflächenspannung fast ganz gleich sind. Mit *Digitonin*lsgg. wurde nur ein Maximum verwicklicht; die aus der entsprechenden Konz. berechnete Dicke der monomolekularen Oberflächenschicht ist 22 Å. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1062—64.) BIKERMAN.

Fred Fairbrother und Harold Varley, *Die Elektroendosmose wässriger Lösungen durch ein Diaphragma aus gesintertem Glaspulver*. (Vgl. FAIRBROTHER u. MASTIN, Journ. chem. Soc., London 125. 2319; C. 1925. I. 1167.) Best. des Verhältnisses l/q (l = effektive Länge, q = effektiver Querschnitt) für ein Diaphragma aus gesintertem Glaspulver (Jenaer Geräteglas) mit *KCl*- u. *HCl*-Lsgg. ergab eine kleine Zunahme dieses Quotienten mit der Konz. Bei elektroendosmot. Verss. mit *W.*, *HCl* u. *La(NO₃)₃*-Lsgg. nahm das ζ -Potential mit der Zeit ab u. kehrte bei $1/100$ -n. *HCl* das Vorzeichen um. Die Permeabilität des Diaphragmas sank in Berührung mit *W.*, besonders wenn das *W.* hindurchströmte; Behandlung mit konz. *HNO₃* stellte die ursprünglichen Werte der Permeabilität bzw. des ζ -Potentials wieder her. Vf. nehmen an, daß die Glasoberfläche einen Quellungsprozeß durchmacht u. daß die Umkehr des Vorzeichens mit der Potentialverteilung in der gequollenen Schicht zusammenhängt. Durchgang von *A.* oder *Bzl.* durch das getrocknete Diaphragma bringt keine Änderung der Permeabilität für diese Fl. hervor. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1584—89. Manchester, Univ.) KRÜGER.

I. M. Kolthoff, *Über die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts an Grenzflächen*. Vf. erklärt den Befund von D. DEUTSCH (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1036; C. 1927. I. 3173) bei der Verschiebung des chem. Gleichgewichts *W.*-Benzol, bzw. *Paraffin* auf Grund von Adsorptionsverss. mit Methylviolett, Thymolblau, Tropäolin 00, Bromphenolblau u. Methylorange damit, daß eine selektive Adsorption der *Indicatorsäure* bzw. -base an der Innenfläche *W.*-Benzol stattfindet. (Kolloid-Ztschr. 43. 51. Utrecht, Univ.) WURSTER.

D. Deutsch, *Erwiderung zur vorstehenden Bemerkung des Herrn Dr. Kolthoff*. Vf. stellt fest, daß er den betr. Vorgang wie KOLTHOFF (vorst. Ref.) ebenfalls als selektive Adsorption ansieht, da die Änderung des Gleichgewichts an der Grenzfläche bei den Farbstoffen entsprechend ihrer verschiedenen Absorbierbarkeit eintritt. Nur

sah Vf. in der Gleichgewichtsänderung den Primärvorgang. (Kolloid-Ztschr. 43. 52. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physik. Chem.) WURSTER.

N. R. Dhar, *Adsorption von Ionen und Solen an Grenzflächen und ihre Anwendungen auf gewisse Probleme der Kolloidchemie*. Zusammenfassung der wichtigsten experimentellen u. theoret. Ergebnisse des Vf. (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 4. 173—81. Allahabad, Univ.) KRÜGER.

H. Bradley, *Adsorptionsisotherme*. Für die Adsorptionsisotherme eines Gases gibt Verf. eine neue Gleichung, die in vielen Fällen mit den Beobachtungen übereinstimmt: $a = f(T) p^{T/273x} / (1 + \Phi(T) p^{T/273x})$; a = adsorbierte Menge, T = absol. Temp.; $f(T)$ u. $\Phi(T)$ sind Funktionen von T , die konstant sind, wenn T konstant ist; p ist der Gleichgewichtsdruck des Gases; p kann durch c , der Gleichgewichtskonz., ersetzt werden, wenn statt des Gases ein gel. Körper adsorbiert wird. x ist oft = 1 oder eine kleine ganze Zahl. $x = 1$ für die Adsorption von CO , Ar , Ne an *Holzkohle*. $x = 2$ oder ein Vielfaches von 2 für die Adsorption von *Wasserdampf* an Baumwolle, Holz, Leder; $x = 2$ für die Adsorption von *Aceton* u. *Brom* in *W.* an *Blutkohle*; $x = 3$ für die Adsorption von *Benzoesäure* in *Bzl.* an *Blutkohle*; $x = 4$ für die Adsorption von *Isoamylalkohol* in *W.* an *Blutkohle*. Die obige Gleichung läßt sich auch auf die Adsorption von Strahlung durch Gase u. Dämpfe anwenden. (Nature 120. 82. British Boot, Shoe and Allied Trades Res. Assoc.) E. JOSEPHY.

Sidney John Gregg, *Die Adsorptionswärme von Gasen an Kohle*. Vf. mißt für die Adsorption von N_2O , C_2H_2 , C_2H_6 , CO , SO_2 , CO_2 , C_2H_4 u. N_2 durch Birkenholzkohle Gleichgewichtsdruck p , adsorbierte Menge x (Grammole pro g Kohle) u. die integrale Adsorptionswärme Q mit Hilfe des BUNSENSCHEN Calorimeters (mit Eis bzw. Phenol) bei 0° u. 40°. Spuren nicht kondensierbarer Gase im System hatten Hysteresiserscheinungen zur Folge; Verflüssigung des zu adsorbierenden Gases, Dest. im Hochvakuum u. gute Evakuierung der Kohle brachten sie, außer bei Äthylchlorid, zum Verschwinden. Zwischen Q u. x besteht die Beziehung $Q = k \cdot x^n$ (k u. n = Konstanten); n ist einigermaßen charakterist. für das betreffende Gas u. liegt etwa zwischen 0,9 u. 1,0. k nimmt ab, wenn an der Kohle schon vorher Adsorption u. Wiederentfernung desselben oder eines anderen Gases stattgefunden hat. dQ/dx für $x = 1000 \cdot 10^{-6}$ ist 2—3-mal größer als die nach der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnete latente Kondensationswärme des Dampfes bei 0°. Für N_2O sind Q u. dQ/dx bei 0° u. 40°, d. h. oberhalb u. unterhalb der krit. Temp., nicht sehr verschieden; der aus der VAN'T HOFFschen Isochore berechnete Wert von dQ/dx , unter der Annahme, daß diese zwischen 0° u. 40° konstant bleibt, stimmt mit dem experimentellen Wert nahe überein. Die WILLIAMS-HENRYsche Gleichung $\log x/p = A_0 - A_1 x$ (A_0 u. A_1 = Konstante bei konstanter Temp.) gilt nur bei den nicht leicht kondensierbaren Gasen. Außer bei SO_2 lassen sich die Resultate durch eine modifizierte Form der ILJINSCHEN Gleichung (Physikal. Ztschr. 26. 497; C. 1925. II. 2133), nämlich $Q = B \log(p/\alpha + 1) + A$, darstellen. Der Wert von α ist bei gegebener Temp. einigermaßen charakterist. für das betreffende Gas u. kann auch ohne Best. von Q mit Hilfe des Ausdrucks $k x^n = B \cdot \log(p + \alpha) - B \cdot \log \alpha$ gefunden werden; denn da n annähernd 1 ist, gibt $\log(p + \alpha)$ gegen x aufgetragen annähernd eine Gerade. Der Wert von α fällt in derselben Reihenfolge wie die Werte der VAN DER WAALSschen Konstanten a u. b zunehmen. Die Abnahme von α mit steigendem b ist der Beobachtung von SZYSZKOWSKI (Ztschr. physikal. Chem. 64. 385; C. 1908. II. 1995) bei Oberflächenspannungsmessungen, wo α mit wachsender Länge der KW-stoffkette fiel, analog. Zwischen der Adsorption an einer Kohle-Gas-Grenzfläche u. einer W.-Gas-Grenzfläche scheint also eine enge Analogie zu bestehen. Im Gegensatz zu SZYSZKOWSKIS Resultaten bleibt B für eine gegebene Kohle nicht konstant; die SZYSZKOWSKIS β entsprechende Größe ist jedoch hier eigentlich B/S , u. die adsorbierende Oberfläche S der Kohle kann sich von einem Gas zum anderen in unbekannter Weise ändern. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1494—1512. London, Univ.) KRÜGER.

Albert Bramah Pearce Page, *Die Aktivierung von Holzkohle durch fortschreitende Oxydation in Beziehung zur relativen Dichte („bulk density“) und Jodadsorption*. Birkenholzkohle wird durch Oxydation mittels eines N_2-O_2 -Stroms unter verschiedenen Bedingungen aktiviert u. relative D., Ausbeute, Sorptionsvermögen für J in Benzollsg. u. Sorptionsgeschwindigkeit untersucht. — Die Unterscheidung zwischen Adsorption u. Absorption ist nicht klar; die Sorptionswerte für verschiedene Kohlen liegen nach

22- u. 150-std. Schütteln in der gleichen Reihenfolge, sind aber absolut sehr verschieden. Diese Langsamkeit der Sorption beruht vielleicht z. T. auf einem Alterungseffekt, der jedoch unregelmäßig ist. Bei gegebener Ausbeute sind die mit einem schnellen Gasstrom hergestellten Kohlen weniger akt. als die mit einem langsamen Gasstrom gewonnenen. Veränderungen der Aktivierungsdauer u. O₂-Konz. sind ohne merklichen Einfluß, wenn die Gesamtmenge des O₂ konstant gehalten wird. Die Ausbeute fällt bei gegebener Temp. direkt mit Zunahme des angewandten O₂-Vol., etwas langsamer, wenn nur noch wenig Kohle unverbrannt ist, bei niedriger Temp. weniger schnell als bei höherer. Die relative D. der bei 500° behandelten Kohlen ist nahezu konstant u. unabhängig von der verbrauchten O₂-Menge, bei 600—900° nimmt sie mit fortschreitender Oxydation regelmäßig ab. Bei 600° u. 700° steigt die relative D. zuletzt wieder etwas, wahrscheinlich infolge des sehr hohen Aschegeh.; die Aktivität dieser Präparate ist sehr gering. Die $\log C_S - \log C_L$ -Kurven (C_S u. $C_L = J$ -Konz. in der festen bzw. fl. Phase) sind meist geradlinig, für sehr schwach oxydierte Kohlen unterhalb 850° jedoch gekrümmt. Werden die Konstanten der FRENDLICHschen Gleichung gegen das angewandte O₂-Vol. aufgetragen, so fällt bei 600—850° k zunächst steil ab u. steigt dann wieder an; bei 900° nimmt k durchweg zu. Der Anfangswert von k sinkt mit steigender Temp. bis zu einem sehr niedrigen Wert bei 900°. $1/n$ ändert sich immer gleichzeitig u. in der Regel reziprok mit k . Die k - bzw. $1/n$ -Kurven bei 600—850° lassen sich aus den einfachen Kurven zweier Größen aufbauen, von denen die eine mit fortschreitender Oxydation rasch abnimmt, während die andere wächst. Erstere ist wahrscheinlich die wirksame Zahl von Attraktionszentren, letztere die verfügbare Oberfläche (infolge Abnahme der relativen D.). (Journ. chem. Soc., London 1927. 1476—94. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜ.

Hiroshi Tamiya und **Naotaro Ishiuchi**, *Untersuchungen über die adsorptiven Eigenschaften von Cellulose*. Vff. bestimmen den p_H -Wert verschiedener Filtrierpapiersorten mit Farbindicatoren. Nach mehrfachem Auskochen des Papiers mit dest. W. erreicht p_H einen für jede Filtrierpapiersorte charakterist. Endwert. An den so gereinigten Filtrierpapierscheiben wurde die Adsorption in Salzlsgg. untersucht. Die Cellulose adsorbiert aus der Lsg. Kationen, wobei ihre Acidität abnimmt, während die $[H^+]$ der Lsg. zunimmt (bestimmt mit Indicatoren). Die Erdalkalitionen werden stärker adsorbiert als die Alkalitionen, die Schwermetallionen stärker als die Erdalkalitionen. Für die Säuren ließ sich keine Gesetzmäßigkeit aufstellen. Enthält die Cellulose elektrolyt. Beimengungen, so gibt sie Kationen an die Lsg. ab, wodurch die Acidität der Lsg. abnimmt. Je geringer der Aschegeh. des Filtrierpapiers, um so größer ist seine Acidität. Von Farbstoffen werden durch das gereinigte Filtrierpapier die bas. stärker als die sauren adsorbiert. Die Adsorption wird durch den Elektrolytgeh. der Lsg. u. die Aschebestandteile der Cellulose erheblich beeinflußt. Von Enzymen wurden beträchtlich adsorbiert (10—40% der in der Lsg. enthaltenen Menge): *Trypsin*, *Pepsin*, *Katalase* u. *Pankreatin*; wenig oder gar nicht adsorbiert wurden: *Diastase*, *Urease*, *Emulsin*, *Papain* u. *Invertase*. Von Nichtelektrolyten wurden *Traubenzucker* u. *Essigsäure* nur von aschehaltigen Filtrierpapieren schwach adsorbiert, *Octylalkohol* u. *Tributyrin* nicht. Salzsäure wurde von aschehaltigem Papier stärker, Natriumcarbonatlsg. schwächer adsorbiert als von aschefreiem. Es wird ein App. beschrieben, mit Hilfe dessen durch Elektroendosmose der relative Wert des elektrokinet. Potentials der Doppelschicht an der Celluloseoberfläche gemessen wird. Eine negative Ladung der Celluloseoberfläche wird durch Kationen vermindert. Ca u. Mg wirken zweimal so stark wie K u. Li, Al u. Th laden positiv um. H-Ionen wirken schwächer als Al u. Th. Durch Anionen wird das negative Potential entsprechend ihrer Wertigkeit vergrößert. Durch bas. Farbstoffe wird die negative Ladung abgeschwächt, durch saure verstärkt. Vff. halten die Prüfung der $[H^+]$ nach der Indicatormethode für die beste Reinheitsbest. der Cellulose. Der Aschegeh. des Filtrierpapiers ist ausschlaggebend für die Adsorption von Elektrolyten u. Farbstoffen. Bei hohem Aschegeh. findet vorwiegend Austauschadsorption statt, während bei geringem Aschegeh. die elektrost. Adsorption überwiegt. Bei gewöhnlichem Filtrierpapier gehen beide nebeneinander vor sich. (*Acta phytochim.* 2. 139—92. Tokyo, Univ.) MICHEEL.

Harry B. Weiser und **Everett E. Porter**, *Die physikalische Chemie der Farblackbildung*. I. *Allgemeine Prinzipien*. Vff. untersuchen die Adsorption von Sulfat- u. Oxalat-Ionen durch sehr reine Sole von hydrat. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 u. Al_2O_3 bei verschiedener p_H . Die Adsorption von SO_4^{2-} aus H_2SO_4 -KOH Gemischen durch hydrat. Cr_2O_3 fällt schnell mit zunehmender OH^- -Konz. u. ist bei p_H ca. 9,2 prakt. 0; zwischen p_H 7 u. 9

werden sowohl SO_4'' als auch OH' adsorbiert. Die pH -Adsorptionskurve bis pH 2 zeigt kein Anzeichen der Bldg. einer Verb. zwischen SO_4'' u. Cr_2O_3 . Das Maximum der Stabilität des Sols bei abnehmender pH fällt mit der maximalen Adsorption des flockenden Ions zusammen. Bei gleicher pH ist die SO_4'' -Adsorption aus CaSO_4 -Lsg. größer als aus K_2SO_4 -Lsg. u. die Adsorption von Oxalation (in Äquivalenten ausgedrückt) aus $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -KOH-Gemischen stets größer als diejenige von SO_4'' . Der Flockungswert von Oxalat ist für $\text{pH} < 5$ höher als der von Sulfat; dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich damit, daß außer $\text{C}_2\text{O}_4''$ auch $\text{HC}_2\text{O}_4'$ adsorbiert wird. Für hydrat. Fe_2O_3 u. Al_2O_3 ist der allgemeine Charakter der pH -Adsorptionskurve derselbe. Aus Gemischen von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_4 u. KOH wird durch Cr_2O_3 in alkal. u. neutralem Gebiet Oxalat viel stärker adsorbiert als Sulfat; das Verhältnis der Konz. von Sulfat zu Oxalat, bei dem die Adsorption gleich ist, beträgt in neutraler Lsg. 128:1 u. fällt dann schnell mit wachsender auf ca. 1:1 bei pH 2,5. Entgegen der Behauptung von MEHROTRA u. SEN (Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 3. 297; C. 1927. I. 1934) ist die Summe der gleichzeitigen Adsorption von Oxalat u. Sulfat etwa das Mittel der Adsorption von beiden allein bei gleicher pH . (Journ. physical Chem. 31. 1383—99. Houston [Texas], The Rice Inst.) KRÜGER.

A. Demolon und G. Barbier, *Anwendung der Viscosimetrie zum Studium der kolloidalen Tone*. (Vgl. S. 1299.) Durch die Benützung der viscosimetr. Methode lassen sich nur relative Werte erhalten. Der Dispersionsgrad u. die Natur der adsorbierten Kationen haben einen sehr großen Einfluß, weshalb nur mit Tönen, welche keine durch $\frac{1}{5}$ -n. HCl ersetzbaren Stoffe enthielten, u. mit den feinsten Dispersionen gearbeitet wurde. Die Suspensionen folgen dem POISENILLESchen Gesetz nicht mehr, auch vermindern sich die Werte, wenn der Durchmesser der Capillare wächst. Die Tone wurden zuerst mit $\frac{1}{5}$ -n. HCl extrahiert, gewaschen, mit $\frac{1}{40}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. kräftig gerührt, 24 Stdn. sedimentiert u. mit HCl ausgeflockt. Der Nd. gewaschen u. bis zur Entfernung des Cl⁻ dialysiert, durch ein Seidenfilter (200 Maschen) gegeben u. 24 Stdn. gerührt. Die Konz.-Kurve ist eine hyperbolische von gleichem Aussehen wie die der hydrophilen Kolloide. Durch Zugeben von Elektrolyten steigt die Viscosität bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Die Chloride u. Nitrate haben dabei etwa die gleiche Wrkg., während das SO_4'' sich als bedeutend schwächer erweist. Von den Kationen hat das Na⁺ die geringste Wrkg. Die Permeabilität des Koagulum wächst kontinuierlich mit der Konz. des Elektrolyten u. geht bis zu dem oben angegebenen Maximum parallel mit der Viscosität. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 542—45.) ENSZLIN.

Markus Reiner und Rassa Riwwin, *Die Theorie der Strömung einer elastischen Flüssigkeit im Couetteapparat*. Mathemat. Ableitung u. Aufstellung von Formeln für die Strömung einer hypothet. elast. Fl. im COUETTESchen App. zwecks Aufklärung der variablen Viscosität mancher disperser Systeme. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 39. 80; C. 1926. II. 364.) (Kolloid-Ztschr. 43. 1—5.) WURSTER.

H. R. Kruyt und H. S. van Klooster, *Colloids; a textbook*. New York: Wiley 1927. (262 S.) 8°. Lw. § 3.50.

Richard Zsigmondy, *Kolloidchemie*, Ein Lehrb. 5., verm. u. umgearb. Aufl. Tl. 2. [Schluß] Leipzig: O. Spamer 1927. gr. 8°. = Chemische Technologie in Einzeldarstellgn. Allg.-chem. Technologie. 2. Spezieller Tl. (X, 256 S.) b M. 14.—; Hlw. b M. 16.—.

B. Anorganische Chemie.

Thomas Weston Johns Taylor, Ernest William Wignall und John Frederick Cowley, *Die Zersetzung von salpetriger Säure in wässriger Lösung*. Durch Umsetzung von BaNO_2 mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 hergestellte verd. HNO_2 -Lsgg. sind unter einer Schicht von Paraffin viel beständiger als in Berührung mit N_2 oder Luft; bei 0,1-n. Lsgg. betrug z. B. die Zers. nach 5 Stdn. bei 0° maximal 4%. Für stärkere Lsgg. unter Paraffin existiert eine krit. Konz., oberhalb derer die Zers. sehr schnell erfolgt; die krit. Konz. steigt mit fallender Temp. u. mit zunehmendem Luftdruck über dem Paraffin. Die Geschwindigkeit der Zers. unterhalb der krit. Konz. gehorcht annähernd der monomolekularen Gleichung (k fällt mit fortschreitender Rk. etwas); die Rk. ist jedoch nicht wirklich monomolekular, da k von der Anfangskonz. u. der Form des Gefäßes abhängt. Die Zers.-Geschwindigkeit wird durch die Ggw. von H_2SO_4 u. besonders von Na_2SO_4 beträchtlich vermindert; die Ggw. von BaSO_4 hat

keinen merklichen Einfluß auf die Stabilität. — Vff. nehmen an, daß sich in den Lsgg. die Gleichgewichte: $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$ einstellen. Die schnelle Zers. oberhalb der krit. Konz. beruht darauf, daß wegen der geringen Löslichkeit des NO die NO-Konz. einen gewissen, vom Druck abhängigen Grenzwert nicht überschreiten kann. Während der langsamen Zers. spielt die Geschwindigkeit des Entweichens des NO u. die Hydratationsgeschwindigkeit des NO_2 eine Rolle. Alle Faktoren, die das Entweichen von NO begünstigen, wie Vergrößerung der Berührungsfläche mit der Gasphase, Zusatz von Sand usw., Verminderung des Druckes, vergrößern die Zers.-Geschwindigkeit. Da NO_2 durch Hydratation dauernd aus dem Gleichgewicht entfernt wird, kann auch in geschlossenen Gefäßen keine vollkommen stabile Lsg. existieren. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1923—27. Oxford, The Dyson Perrins Lab.) KRÜGER.

Leslie James Chalk und **James Riddick Partington**, *Bessons angebliches Phosphorsuboxyd* P_2O . Durch Erhitzen von H_3PO_3 -Lsg. mit PCl_3 nach der Vorschrift von BESSON (Compt. rend. Acad. Sciences 125. 1032 [1897]) oder von kristalliner H_3PO_3 mit PCl_3 auf 100° wurden geringe Mengen gelbroter, mit dunkleren roten Partikeln durchsetzter Prodd. gewonnen; bei Einw. von PCl_3 auf H_3PO_3 unterhalb 70° entstand eine rein gelbe, mkr. homogene, stärker nach Phosphin riechende Substanz. Nach dem Erhitzen der Präparate mit W. im geschlossenen Rohr enthält die Lsg. H_3PO_3 , aber keine H_3PO_2 ; erstere ist offenbar von vornherein in den Präparaten vorhanden. O_2 -Entw. beim Erhitzen wurde nicht beobachtet. Die Zus. der Prodd. schwankt etwas; der O-Geh. ist stets viel geringer als der Formel P_2O entspricht; auch nach langem Trocknen über P_2O_5 ist stets etwas H anwesend. Die Eigg. ähneln denjenigen von rotem amorphem P u. der mutmaßlichen festen Phosphorwasserstoffe: unl. in W., A., Bzl., Chlf. u. Ä.; verd. HNO_3 löst bei 40° , konz. HNO_3 bewirkt Entzündung; H_2O_2 - u. NaOCl -Lsgg. oxydieren zu farblosen Lsgg. von H_3PO_4 , alkoh. KOH bildet unter Entw. von PH_3 eine dunkelrote Lsg. Vff. nehmen an, daß BESSONS Phosphorsuboxyd ein Gemisch von fein verteiltem amorphem P mit stark adsorbierter H_3PO_3 darstellt; besonders bei niedriger Temp. gewonnene Präparate können auch feste Phosphorwasserstoffe enthalten. Der Mechanismus der Bldg. von BESSONS Substanz ist wahrscheinlich folgender: H_3PO_3 wird unter Entw. von PH_3 zers., u. letzteres gibt mit PCl_3 , je nach den Bedingungen, P oder feste Phosphorwasserstoffe. Vielleicht entsteht auch durch Einw. von PCl_3 auf H_3PO_3 P_2O_3 , das sich entweder allein oder durch Rk. mit PCl_3 zu P u. festen Phosphorwasserstoffen zers. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1930—36. London, Univ.) KRÜGER.

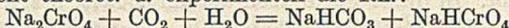
E. Isnard, *Beitrag zur Untersuchung über die Haltbarkeit konzentrierter Natriumbisulfittösungen*. Bei der Bereitung eines Fixierbades aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_3 -Lsg. u. W. zeigte sich beim Zufügen der NaHSO_3 -Lsg. ein Nd. u. außerdem Geruch nach H_2S , herrührend von einer Zers. der NaHSO_3 -Lsg. Die Prüfung einer so zersetzten Lsg. ergab folgende Resultate: Ausscheiden einer kristallin. Masse, vermischt mit fast reinem S_2 . Rk. der überstehenden Fl. sehr sauer, schwach nach H_2S riechend. Geh. an Bisulfit 1,27 oder 1,63% anstatt 38%. D. 1,285. Aus dem Geh. an H_2SO_4 wurde nach Abzug des Bisulfits der Geh. an NaHSO_4 berechnet = 16,54%. Der Geh. an wasserfreiem Na_2SO_4 u. Spuren von S_2 betrug 11,49%. Das Auftreten von H_2S bei Bereitung des Fixierbades wird mit folgender Gleichung erklärt: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. — Die Zers. wird zunächst bewirkt durch den O_2 der Luft, die in der Flasche enthalten ist u. dann weiter durch den O_2 -Geh. des Bisulfits selber. (Journ. Pharm. Chim. [8] 6. 211—12.) L. JOS.

André Job und **Antoine Cassal**, *Über Chromcarbonyl*. (Vgl. S. 1265.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1926. II. 1749. Nachzutragen ist: Folgende Mengenverhältnisse haben sich für die Darst. des *Chromcarbonyls* als geeignet erwiesen: 10 g CrCl_3 ($\frac{1}{15}$ Mol.) in 50 ccm Bzl. u. 50 ccm Ä., $\frac{1}{3}$ Mol. Organomg-Verb. in 200 ccm Ä. Dauer 3 Stdn. Absorption von 8450 ccm CO (berechnet 7660 ccm). Je mehr CO absorbiert wird, um so besser ist die Ausbeute an $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Bei Anwendung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ trennt man das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ von den organ. Rk.-Prodd. durch Vakuumsublimation; bei Verwendung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ sind die organ. Prodd. ll., u. man kann das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ direkt absaugen. Ausbeute in beiden Fällen ca. 22% in bezug auf Cr. Völlige Reinigung durch Verreiben mit Bzn., dann Sublimation im Luftstrom aus einem Bad von 160° . Die Krystalle sind orthorhomb. F. im zugeschn. Rohr 149 — 150° , D.¹⁸ 1,77. Die Lsgg. zers. sich am Licht unter Trübung u. Abscheidung brauner Flocken. Die Verf. zur analyt. Best. von Cr u. CO werden beschrieben. Er-

hitzt man $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einem mit N gefüllten u. zugeschr. Rohr allmählich bis auf 400° , so zerfällt es in Cr u. CO, aber man findet immer zu wenig des letzteren. Bei Zers. im O-Strom bildet sich die berechnete Menge CO_2 , vorausgesetzt, daß eine Temp. von 450° erreicht wird. Diese Zers. wird durch den Druck des CO begrenzt. Erhitzt man eine größere Menge $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im zugeschr. Rohr, so erscheint bei ca. 230° ein wenig Cr, aber bei höherer Temp. u. demnach steigendem CO-Druck nimmt der Fleck nicht zu. Ebensowenig verändert er sein Aussehen bei Abkühlung auf tiefere Temp., d. h. die Zers. ist nicht umkehrbar. Daraus erklärt sich, daß alle Verss., $\text{Cr}(\text{CO})_6$ direkt aus Cr u. CO herzustellen, erfolglos sein müssen. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1041—46.)

LINDENBAUM.

Ja. Goldstein, *Ansäuern des Natriumchromats durch Kohlenst. u.* (Vgl. Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimicheskoi Promyshlennosti] 2. 564; C. 1926. II. 369.) Vf. untersucht theoret. u. experimentell die Rk.:



(nach dem Vf. ist Natriumdichromat in Wirklichkeit saures Natriumchromat: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{NaHCrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$). Zur Best. der Dissoziationskonstante des Ions $\text{HCrO}_4' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4''$ wurde die Löslichkeit von CO_2 in wss. Na_2CrO_4 -Lsg. gemessen; in der 1,285-molaren Na_2CrO_4 -Lsg. ist sie um 0,30 Mol/l höher als in reinem W. Unter 760 mm Druck von CO_2 werden in 16%ig. Na_2CrO_4 -Lsg. 22% in Dichromat übergeführt, in einer 41%ig. 92%. Die vom Massenwirkungsgesetz geforderte Abhängigkeit der Dichromatausbeute vom Druck der CO_2 läßt sich an Hand der Verss. von JUSCHKEWITSCH, KARSHAWIN u. SCHOKIN (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimicheskoi Promyshlennosti] 3. 1119; C. 1927. I. 2466) gut bestätigen. Ebenso läßt sich die Temp.-Abhängigkeit der Ausbeute von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aus der Temp.-Abhängigkeit der Löslichkeiten von CO_2 u. NaHCO_3 im voraus berechnen. — Zum Schluß wird die Trennung des Na_2CrO_4 vom $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ besprochen u. die Arbeiten von JUSCHKEWITSCH usw. (l. c. u. frühere Veröffentlichungen) einer Kritik unterzogen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimicheskoi Promyshlennosti] 4. 495—504.) BKM.

Norman Holt Hartshorne, *Das System Eisenoxyd-Arsensäure-Wasser bei niedrigen Arsensäurekonzentrationen.* (Vgl. CARTER u. HARTSHORNE, Journ. chem. Soc., London 123. 2223; C. 1923. III. 1505.) Es wird das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{AsO}_4 - \text{W}$. bei 25° im Bereich von 2,6—23,1% As_2O_5 untersucht. Als feste Phasen treten auf: fein verteiltes neutrales Ferriarseniat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x wahrscheinlich etwa 6) mit wechselnden Mengen adsorbierter H_3AsO_4 u. das bisher nicht beschriebene saure Arseniat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kleine, nadelförmige Kristalle. Der Fe_2O_3 -Geh. in der fl. Phase ist durchweg sehr gering ($\leq 0,1\%$). Das Gleichgewicht stellte sich sehr langsam ein u. war z. T. nicht erreicht. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1759 bis 1768. London, Univ.) KRÜGER.

Bertram Eastwood Dixon und John Ledger White, *Die Reaktion zwischen Mangansalzen und Natriumhypochlorit in Gegenwart gewisser anderer Salze.* Beim Kochen von Mn-Salzlsgg. mit NaOCl entsteht auch bei sorgfältig gereinigten Reagenzien etwas NaMnO_4 , so daß MnO_2 selbst die Rk. katalyt. zu beschleunigen scheint; Ggw. annähernd äquivalenter Mengen von Cu-, Co-, Ni- u. Mo (als Molybdat)-Salzen steigert jedoch die NaMnO_4 -Bldg. beträchtlich. Bei Zusatz von Cu-Salz war das Maximum der NaMnO_4 -Bldg. nach 3 Min. langem Kochen u. nach Entw. von $\frac{1}{3}$ des gesamten O_2 erreicht; die blaue Farbe des Filtrats von Gemischen, in denen der größte Teil des NaOCl zers. ist, beruht nicht auf der Ggw. von Fe, sondern auf der Bldg. von etwas Na_2MnO_4 . Bei Ggw. äquivalenter Mengen Co-Salz fällt das Verhältnis zwischen der gefundenen u. theoret. NaMnO_4 -Menge regelmäßig mit zunehmender Mn-Salzmenge; bei Ggw. von Cu-Salz kommt die erhaltene Ausbeute der theoret. viel näher, die Ergebnisse sind aber schlecht reproduzierbar u. hängen offenbar von kleinen Änderungen der Acidität ab. Werden jedoch 2 ccm einer 50° warmen Lsg. mit 100 g/l Na_2CO_3 u. 40 g/l NaHCO_3 mit 3 ccm CuSO_4 -Lsg. (1 g/l CuO) versetzt u. wird schnell Mn-Salzlsg. (bis 8 mg MnO) zugegossen, geschüttelt, vor Eintritt einer Trübung unter Schütteln 5 ccm 5-n. NaOCl -Lsg. zugegeben, auf 50 ccm verd., langsam bis zum Schäumen erhitzt, 3 Min. gekocht, filtriert u. dem Filtrat 1 ccm NaOCl -Lsg. u. 0,5 ccm gesätt. NaHCO_3 -Lsg. zugesetzt, so ist die NaMnO_4 -Bldg. quantitativ; das Filtrat enthält nur Spuren von Cu. Unter den gleichen Bedingungen ist bei Co-Salzen die Ausbeute viel geringer, u. es bleiben beträchtliche Mengen Co in Lsg. Mn-Salzmengen bis 15 mg MnO ließen sich mit Cu-Na-Carbonat noch vollständig in NaMnO_4 umwandeln, wenn während des Kochens ein CO_2 -Strom durch die Lsg. geleitet wurde. NaMnO_4 wird

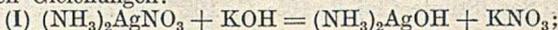
beim Erhitzen mit NaOCl u. $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ -Puffer in Ggw. von Cu-Salz nicht merklich, in Ggw. von Co-Salz beträchtlich red. Für mäßige Mengen (1—5 mg MnO) Mn-Salz sind äquivalente Mengen Cu am besten, bei größeren Mn-Mengen sind sie für die vollständige Fällung des Cu nicht günstig. Bei Anwendung von 0,5 ccm NaOCl -Lsg. u. 0,2 ccm Cu-Na-Carbonatlsg. wurden noch 0,002 mg MnO quantitativ in NaMnO_4 übergeführt. — Die Wirkungsweise des CuO u. Co_2O_3 bei der Rk. ist sehr verschieden. Der flockige, fein verteilte, schwer filtrierbare Co-Nd. befördert eine starke O_2 -Entw. während der ganzen Rk. Der anfangs flockige Cu-Nd. geht dagegen bald in eine dichte Form über, u. nach der Bldg. von NaMnO_4 nimmt seine Aktivität bzgl. der NaOCl -Zers. beträchtlich ab. Vff. schließen, daß zunächst Cu-Peroxyd u. hydrat. MnO_2 entstehen, u. daß die Oxydation des letzteren durch ersteres sehr beschleunigt wird, indem das Cu-Peroxyd, vielleicht unter intermediärer Bldg. einer instabilen Cu-Mn-Verb., seinen akt. O_2 abgibt. In dieser Stufe üben die durch Zers. des NaOCl entstandenen OH' -Ionen eine hindernde Wrkg. auf die Neubldg. von Cu-Peroxyd aus. Anwendung des $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ -Puffers bringt einerseits den Einfluß der OH' zum Verschwinden u. verzögert andererseits die Fällung des Cu, so daß sich der 1. Teil der Rk. zumeist in der fl. Phase vollzieht. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1469—76. Battersea Polytechnic.) KRÜGER.

Pariselle und Laude, Über das Mitreißen von Manganhydroxyd durch Aluminium in ammoniakalischen Medium. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 181. 116; C. 1925. II. 2010.) Vff. fällten Mn u. Al aus wss. Lsgg. ihrer Salze in N_2 -Atmosphäre. Enthält die Lsg. 4 oder mehr Moll. NH_4Cl auf 1 Mol. MnSO_4 , so wird sie durch NH_3 nicht mehr gefällt. In Abwesenheit von NH_4Cl werden Al u. Mn durch NH_3 in Überschuß quantitativ gefällt. In Ggw. von NH_4Cl wird Al quantitativ, Mn nur zum Teil durch NH_3 gefällt; die Schutzwrgk. des NH_4Cl ist aber zu schwach, um auf diese Weise eine Trennung von Al u. Mn durchführen zu können: Eine starke Mitfällung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ wurde beobachtet selbst bei Verwendung von 50 Moll. NH_4Cl auf 1 Mol. Mn-Salz. — Beim Fällen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ werden aus einer Lsg. von je 1 Mol. Al- u. Mg-Salz u. aus einer Lsg. von 1 Mol. Al- u. 3 Moll. Mg-Salz gleiche Mengen Mg mitgerissen. Beim Fällen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus manganhaltigen Lsgg. werden gleiche Mengen Mn mitgerissen, solange das Verhältnis Mn:Al unter 3:1 bleibt; bei höheren Mn-Mengen wird relativ weniger Mn mitgefällt. — Es kann noch nicht entschieden werden, ob es sich um eine Adsorption oder um Bldg. einer chem. Verb. handelt. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1176—77.) BIKERMAN.

Erich Laue, Über den amphoteren Charakter des Silberhydroxyds. Es werden Löslichkeitsbest. an Ag_2O in H_2O , KNO_3 - u. NaOH -Lsg. ausgeführt. Die Best. der Wasserlöslichkeit erfolgen nach 3 Methoden (Leitfähigkeit, Gleichgewicht u. analyt. Methode) u. bei 3 Temp. (18, 20, 25°). Die Löslichkeiten in den KNO_3 - u. NaOH -Lsgg. sind nur bei 25° u. nur mit Hilfe der analyt. Methode bestimmt worden. Die Vers.-Ergebnisse werden nach der Theorie der starken Elektrolyte (BJERRUM) diskutiert. Es ist dabei möglich, einen Wert anzugeben für das Aktivitätsprod. des Silberhydroxyds u. der Silbersäure u. für den Quotienten der Dissoziationskonstanten K_s/K_b . Bei den Verss. wird die Löslichkeit des Ag_2O in W. bei 25° bestimmt zu $1,39 \cdot 10^{-4}$ Äqu./Liter durch die Leitfähigkeitsmessung, zu $1,31 \cdot 10^{-4}$ Äqu./Liter nach der analyt. Methode u. zu $1,39 \cdot 10^{-4}$ durch Best. des Gleichgewichts. Aus den Verss. folgt die prakt. vollkommene Dissoziation des AgOH . Durch Leitfähigkeitsmessungen im W. wird hier die Löslichkeit bei 18° zu 1,14 Äqu./Liter u. bei 20° zu 1,20 Äqu./Liter bestimmt. Daraus wird die Präzipitationswärme pro Mol. Ag_2O zu 17,2 Cal. (L_{20}/L_{18}) u. zu 20,2 Cal. (L_{25}/L_{20}) berechnet. Das Aktivitätsprod. des Silberhydroxydes beträgt $1,85 \cdot 10^{-8}$, das der Silbersäure rund $2 \cdot 10^{-18}$, K_s/K_b beträgt ca. $1 \cdot 10^{-10}$. Die Löslichkeit in gleich- u. fremdionigen Elektrolytlsgg. läßt sich nach der Theorie von BJERRUM berechnen. Dabei ergeben sich die Hydratationszahlen zu: $\text{Ag} \cdot 6\text{—}8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AgO}' \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165. 325—63.) BENJAMIN.

Walter Farmer und James Brierley Firth, Reduktion von Silberverbindungen in alkalischer Lösung. Vff. untersuchen die Red. von Ag_2O , AgCl u. AgNO_3 in ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von KOH u. Al. Bei Zusatz von KOH zu konz. Lsgg. von Ag-Salzen in wss. NH_3 entstehen schwarze, aus Silbernitrid mit kleinen Mengen Ag_2O bestehende Ndd. Hydrolyse der getrockneten Ndd. mit KOH ergibt als Endprod. Ag_2O , in Ggw. von NH_3 schwammiges Ag. Bei der Hydrolyse der Reaktionsgemische bei 100° gehen die schwarzen Ndd. in Ag über, wobei in Abwesenheit von Al eine dem Ag äquivalente Menge N_2 frei wird; in Ggw. von Al beginnt die N_2 -Entw. erst, nachdem alles Al als

Aluminat gel. ist. Die Menge des red. Ag ist stöchiom. gleich gel. Al + entw. N₂. In sehr konz. Ag-Salzlsgg. erfolgt beim Erhitzen Explosion. Der Umfang der Red. hängt von den Versuchsbedingungen ab; in Abwesenheit von Al können ammoniakal. KOH-haltige AgCl- oder AgNO₃-Lsgg. auch mittels frisch reduziertem, durch Erhitzen im Vakuum aktivierten Ag reduziert werden; in Berührung mit der Lsg. nimmt die Aktivität des reduzierten Ag allmählich ab u. die Metallabscheidung kommt schließlich zum Stillstand. Vf. schließen, daß die quantitative Bldg. von Ag unter N₂-Entw. in Ggw. von Al das Resultat von 2 verschiedenen Rkk. ist. Die 1. Rk. besteht in der Abscheidung von Ag in einer dem angewandten Al äquivalenten Menge. Die 2. Rk. verläuft nach den Gleichungen:



bei 100° tritt statt II u. III die Zers.:



ein. In Ggw. von relativ großen Mengen NH₃ ist die Ag-Abscheidung nur bei Einführung einer geeigneten Energiequelle in das reagierende System möglich. Wenn jedoch die NH₃-Konz. der Lsg. bei der Red. auf eine gewisse Grenze gefallen ist, steigt die Konz. des gel. Ag auf einen solchen Wert, daß die äußere Wärmezufuhr genügt, um die Rk. mit immer größerer, schließlich explosionsartiger Geschwindigkeit fortzuschreiten zu lassen. Unter diesen Umständen ist die Anwendung von Al in Ggw. von kaust. Alkali unnötig u. vergrößert nur die Intensität der Explosionswrkg. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1772—80.) KRÜGER.

Walter Farmer und James Brierley Firth, *Die Reduktion von Arsenverbindungen in saurer und alkalischer Lösung durch Natriumhyposulfit (-hydrosulfit). Die Bildung von Natriumarsenohyposulfit.* (Vgl. Journ. chem. Soc., London 1926. 119; C. 1926. I. 2311.) Beim Schütteln einer alkal., Na₂S₂O₄ enthaltenden Lsg. von Na-Arsenit oder -Arseniat in Glasgefäßen bei Ggw. von A. entstanden 2 instabile Ndd. von verschiedener D., die bei Behandlung mit verd. alkoh. KOH viscos wurden. Beim Eintragen von 2,75 g Na-Hydrosulfit in eine k. Lsg. von 2,75 g Na-Arseniat in 3 ccm W. in einem schnell kreisenden Quarzgefäß bildete sich ein schwerer, körniger Nd., nach dem Abdekantieren der Fl., Waschen durch Dekantieren mit Methylalkohol u. Bzl. u. Trocknen im Vakuum über H₂SO₄ ein gelbweißes Pulver (1 g) der Zus. Na₃As(S₂O₄)₃. — Werden 25 ccm x-n. KOH, in denen 1 g Natriumarsenohydrosulfit (1 Mol) u. die berechnete Menge Na₂SO₃ (3 Mol) aufgelöst sind, schnell mit 25 ccm x-n. HCl (mit 2,5 ccm konz. HCl) vermischt, so tritt erst Trübung, dann Fällung von As₂S₃ ein. Es wird angenommen, daß die Zers. von Na₃As(S₂O₄)₃ nach dieser Neutralisationsmethode zur Bldg. u. schnellen Zers. von Natriumarsenothiosulfat führt. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2019—21. Nottingham, Univ.) KRÜGER.

P. Job, *Ersetzen von Ammoniak durch Athylendiamin in den Komplexen in Lösung.* (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 184. 204; C. 1927. I. 1940.) Sonst ersetzt 1 Mol Athylendiamin (en) in komplexen Salzen 2 Moll. NH₃, aber dem Ion [Ag(NH₃)₂]⁺ entspricht das Ion [Ag en]⁺. Vf. fand ein anderes Beispiel der Substitution eins für eins in den Ionen [TlNH₃]⁺ u. [Tl en]⁺. Durch Messungen der ultravioletten Absorption u. der Löslichkeit von TlCl in wss. NH₃ wurde gezeigt, daß die Konstante $\frac{[Tl^+] \cdot [NH_3]}{[Tl \cdot NH_3^+]} = 7-8,3$. Das Ion [Tl en]⁺ ist beständiger: die Konstante $\frac{[Tl^+] \cdot [en]}{[Tl en^+]} = 0,4-0,5$ bei 16°. — Wahrscheinlich hängt die anomale Substitution mit der Einwertigkeit von Ag u. Tl zusammen. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1066—68.) BIKERMAN.

F. Feigl, *Bemerkungen über die Zusammensetzung und das Verhalten von gefällten Kupfer- und Eisensulfiden.* Es ist unbestimmt, ob aus saurer Lsg. gefälltes Kupfersulfid von der Bruttoformel (CuS)_x als reines CuS oder als ein Gemisch von CuS u. Cu₂S₂ aufzufassen ist. In alkal. Lsg. erzeugtes Kupfersulfid ist schwefelärmer, es besteht wahrscheinlich aus wechselnden Mengen von CuS u. Cu₂S. Man kann demnach die Umsetzung zwischen Cu-Salzen u. sulfid. Fällungsmitteln nicht durch eine einheitliche Gleichung darstellen. Ähnlich ist es bei der Ferrisulfid-Bldg. Daß sich die als Fe₂S₃ formulierte Verb. gegen ammoniakal. Zn-Lsg. wie ein Fe(III)-Sulfid, gegen HgCl₂-Lsg. wie ein Fe(II)-Sulfid verhält, bezeichnet Vf. als Valenzisomerie. (Ztschr. analyt. Chem. 72. 32—43. Wien, Univ.) WINKELMANN.

A. C. Chaterji, *Eine Bemerkung über die Bildung grüner Abscheidungen auf alten Münzen.* Der grüne Belag auf alten Cu-haltigen Silbermünzen beruht auf der

Bldg. von bas. Cu-Carbonat unter der Einw. von feuchter Luft, in einigen Fällen kann er auch auf der korrodierenden Wrkg. von Chemikalien, wie Alkalichloriden, beruhen. Die schwarze Farbe alter Kupfermünzen, die aus verhältnismäßig reinem Cu bestehen, rührt von einem CuO-Belag her, der das Cu vor weiterer Korrosion schützt. In Silbermünzen, die ca. 20% Cu enthalten, ist die CuO-Bldg. nur sehr schwach, gegenüber dem elektronegativeren Ag wird das Cu chem. aktiver u. reagiert mit dem CO₂ der Luft. Ein Oxydfilm schützt also reines Cu besser als eine Cu-Legierung. (Chem. News 134. 337—38. Lucknow [Ind.], Univ.) E. JOSEPHY.

G. Spacu und C. Creanga, Über die Ammine der Doppelsalze. XI. (Vgl. SPACU u. CATON, Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 105; C. 1927. I. 712.) Vff. untersuchen die

Pyridin- u. NH₃-Verbb. von CdBr₂·NH₄Br u. ZnBr₂·KBr·2 H₂O. — [CdPy₆]^{Br₂}(NH₄Br): 1—1,5 g fein gepulvertes CdBr₂·NH₄Br werden zu einer Lsg. von 10 ccm Pyridin in 30 ccm Bzn. (Kp. 60—80°) zugesetzt, stark geschüttelt u. 3 Tage stehen gelassen; weißes Pulver, das an der Luft leicht Pyridin abgibt u. in das Diammin übergeht; l.

in h. W., wl. in organ. Lösungsmm. [CdPy₂]^{Br₂}(NH₄Br): weiß, sehr beständig; l. in h.

W., unl. in A., Aceton, Chlf. [Cd(NH₃)₆]^{Br₂}(NH₄Br): durch 3-std. Einw. eines trockenen NH₃-Stroms auf gepulvertes CdBr₂·NH₄Br; weiß; verliert leicht NH₃; nur in Säuren unter Zers. l. [Cd(NH₃)₂]^{Br₂}(NH₄Br): durch 4-std. Erhitzen des Hexammins bei 60°;

weißes, an der Luft beständiges Pulver. — [Zn^{Br₃}Py₂]^K: ein Gemisch von 10 ccm Pyridin u. 10 ccm A. wird unter starkem Schütteln mit 1—1,5 g ZnBr₂·KBr·2 H₂O versetzt u. über Nacht stehen gelassen; weißes, voluminöses, sehr stabiles Pulver; unl. in W.

u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. [Zn(NH₃)₆]^{Br₂}KBr: durch 2-std. Behandlung der vorst. Verb. mit einem kräftigen NH₃-Strom. [Zn(NH₃)₂]^{Br₂}KBr: durch 6-std. Erhitzen des Hexammins auf 60—70°; beständiges weißes Pulver, nur in Säuren unter Zers. l. — Vff. schließen, daß den ursprünglichen Doppelsalzen die Konst. [CdBr₂](NH₄) u. [Zn(H₂O)₂]^K zukommt. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 160—70.) KRÜGER.

G. Spacu und O. Voicu, Beitrag zur Untersuchung der Konstitution der Doppelsalze. Die Doppelsalze aus der Klasse der Jodide. XIV. (Vgl. vorst. Ref.) Die Doppelsalze eines Schwermetalls u. eines Alkalimetalls gehen bei Einw. eines trockenen NH₃-Stroms bei gewöhnlicher Temp. Hexammine [Me''(NH₃)₆]^{J₃}(Me'J)_n (n = 1 oder 2); bei Behandlung mit Pyridin oder Anilin in Benzinslg. entstehen bei den Cd-K-Jodiden Hexammine [Me''Am₆]^{J₂}(Me'J)_n (n = 1 oder 2), bei den Zn-K-Jodiden Diammine [Me''Am₂]^{J₂}(Me'J)_n oder [Me''^{J_{n+2}}Am₂]^{J₂}Me'n (n = 1 oder 2). Vff. schließen, daß die ursprünglichen Doppelsalze als Komplexverb. [Me''^{J_{x+2}}(H₂O)_n]^{J₂}Me'x (x = 1 oder 2, n = 1 oder 2) oder [Me''(H₂O)_n]^{J₂}(Me'J)_{x+1} (x = 0 oder 1, n = 1, 2 oder 6) zu formulieren sind. — Das Salz ZnJ₂·KJ·2 H₂O wurde zum 1. Male dargestellt.

Versuche. [Cd(NH₃)₆]^{KJ}J₂: durch 4-std. Einw. eines starken NH₃-Stroms auf CdJ₂·KJ·H₂O; weißes, krystallines Pulver, das an der Luft leicht NH₃ abgibt; l. in sd. Ä., h. Aceton u. in verd. Säuren unter Zers.; durch W. hydrolysiert; unl. in Bzn., k. A., Ä., Chlf. [CdPy₆]^{J₂}KJ: man behandelt 1 g CdJ₂·KJ·H₂O mit einer Lsg. von 10 ccm Pyridin u. 2 ccm A. in 30 ccm Bzn. (Kp. 60—80°), schüttelt 1/2 Stde. u. läßt in verschlossener Flasche 21 Std. im Dunkeln stehen; weißes, krystallines Pulver, das an der Luft in das Diammin übergeht; l. in h. A. u. Aceton, in Mineralsäuren u. W. unter Zers., unl. in Chlf. u. Bzn., beständiger als [CdPy₆]^{Br₂}KBr. [CdPy₂]^{KJ}J₂: weiß,

krystallin; l. in A. u. Aceton, unl. in Chlf. u. Bzl. — $[Cd(NH_3)_6]_{(KJ)_2}^J$: durch 3—4 std. Einw. eines starken NH_3 -Stroms auf $CdJ_2 \cdot 2 KJ \cdot 2 H_2O$; weißes, krystallines Pulver, das leicht NH_3 abgibt; l. in sd. A., unl. in k. A., Bzn., Chlf. u. Aceton. $[CdPy_6]_{(KJ)_2}^J$: 1 g feingepulvertes $CdJ_2 \cdot 2 KJ \cdot 2 H_2O$ werden portionsweise unter Schütteln in ein Gemisch von 10 ccm Pyridin, 40 ccm Bzn. u. 2 ccm A. eingetragen u. 15 Stdn. unter Lichtabschluß stehen gelassen; weißes, krystallines Pulver, das sich an der Luft in das Diammin verwandelt; l. in A. u. Aceton, unl. in Bzn. u. Chlf.; in W., Mineralsäuren u. Essigsäure unter Zers. l. $[CdPy_2]_{(KJ)_2}^J$: Eigg. analog wie beim Hexammin. Die beiden letzten Pyridinmoll. werden bei 112° abgegeben. — $[Cd_{(H_2O)_4}^{An_2}]_{(NaJ)_2}^J$: 0,9 bis 1 g $CdJ_2 \cdot 2 NaJ \cdot 6 H_2O$ in ein Gemisch von 1 ccm Anilin u. 30 ccm Bzn. eintragen, schütteln u. ca. 10 Tage unter gelegentlichem Schütteln im Dunkeln stehen lassen, mit 50 ccm Bzn. waschen; weißes, krystallines, an der Luft beständiges Pulver; l. in A., wl. in Bzl. u. Aceton mit gelber Farbe; unl. in Bzn. u. Chlf. — $[Zn(NH_3)_6]_{(KJ)_2}^J$: durch 10—16 std. Einw. eines kräftigen NH_3 -Stroms auf $ZnJ_2 \cdot 2 KJ \cdot 2 H_2O$; weiß; unl. in A., Aceton, Bzn., Bzl., Chlf.; durch W., Mineralsäuren, Essigsäure, NaOH oder KOH unter Zers. gel. $[Zn_{Py_2}^J]_{K_2}$: 1 g $ZnJ_2 \cdot 2 KJ \cdot 2 H_2O$ werden mit einer Lsg. von 2 ccm Pyridin in 20 ccm Bzn. behandelt, stark geschüttelt u. 17—25 Tage stehen gelassen; weißes Pulver, verliert an der Luft leicht Pyridin; l. in sd. A., sd. Methylalkohol, k. Aceton u. Amylalkohol; unl. in W., Bzn., Chlf. $[Zn_{An_2}^J]_{K_2}$: 1 g $ZnJ_2 \cdot 2 KJ \cdot 2 H_2O$ portionsweise in ein Gemisch von 1 ccm Anilin u. 20 ccm Bzn. eintragen, $\frac{1}{2}$ Stde. schütteln, 15—20 Tage stehen lassen; mit 200 ccm Bzn. waschen; weißes, krystallines, bei Lichtabschluß ziemlich beständiges Pulver; l. in A. u. h. Aceton; durch Mineralsäuren u. Essigsäure zers. — $ZnJ_2 \cdot KJ \cdot 2 H_2O$: durch Eindunsten einer Lsg. mit 15,96 g ZnJ_2 auf 8,3 g KJ im Schwefelsäureexsiccator; durchsichtige rhomb. Prismen; hygroskop., lichtempfindlich; l. in W., k. A. u. Aceton, in Mineralsäuren u. Essigsäure unter Zers.; unl. in Chlf. u. Bzn., durch Ä. unter Gelbfärbung teilweise zers.; gibt bei 70° 1 H_2O , bei 95° 2 H_2O ab. $[Zn(NH_3)_6]_{KJ}^J$: 10—15 std. Einw. eines kräftigen NH_3 -Stroms auf $ZnJ_2 \cdot KJ \cdot 2 H_2O$; weiß, krystallin, verliert an der Luft leicht NH_3 ; unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. $[ZnPy_2]_{KJ}^J$: in ein Gemisch von 2 ccm Pyridin u. 20 ccm Bzn. 1 g $ZnJ_2 \cdot KJ \cdot 2 H_2O$ eintragen, stark schütteln, 8—10 Tage stehen lassen; weißes, krystallines Pulver, das beim Erhitzen leicht Pyridin abgibt; an der Luft ziemlich beständig; l. in Aceton unter Gelbfärbung u. in sd. A., unl. in Bzl., Chlf., Pyridin; durch W., Mineralsäuren u. Essigsäure zers. $[ZnAn_2]_{KJ}^J$: in ein Gemisch von 1 ccm Anilin u. 20 ccm Bzn. 1 g $ZnJ_2 \cdot KJ \cdot 2 H_2O$ eintragen, schütteln, 15 Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen lassen, mit 100 ccm Bzn. waschen; weißes, krystallines Pulver; an der Luft beständig; in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. l., in Chlf., Bzl. u. Pyridin unl. — Von $CdJ_2 \cdot 2 NaJ \cdot 6 H_2O$ ließen sich keine NH_3 - oder Pyridin-komplexe isolieren. Mit NH_3 -Gas entsteht ein bei der Temp. eines Eis-NaCl-Gemisches fl. Ammoniakat. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 321—52.) KRÜGER.

V. Stanciu und O. Voicu, Über die Krystallformen und die krystallographischen und mineralogischen Eigenschaften des Doppelsalzes $ZnJ_2 \cdot JK \cdot 2 H_2O$ (hydratisches Kaliumjodozinkat). Krystallograph. Unters. des von SPACU u. VOICU (vgl. vorst. Ref.) dargestellten Doppeljodids $ZnJ_2 \cdot JK \cdot 2 H_2O$. Das Salz krystallisiert im orthorhomb. System a: b: c = 0,703: 1: 0,524. Es tritt in 2 Typen auf; 1. prismat. Typus (am häufigsten), beobachtete Formen (110), (120), (100), (010), (101) u. (011), 2. domat. Typus. n (weißes Licht) = 1,792. Starke positive Doppelbrechung, D_{21}^{21} 3,813; Härte $2\frac{1}{2}$ (etwas härter als Gips). (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 244—49.) KRÜGER.

Colin James Smithells und Harold Percy Rooksby, Die Reaktionen von glühendem Wolfram mit Stickstoff und Wasserdampf. (Vgl. SMITHELLS, Trans. Faraday Soc. 17. 485; C. 1922. IV. 538.) Röntgenograph. u. spektroskop. Unters. der an der Wandung mit N_2 gefüllter W-Fadenlampen während des Brennens allmählich ab-

geschiedenen dunkelbraunen Substanz zeigt, daß ein *Wolframnitrid* vorliegt; Best. des zur Verbrennung erforderlichen O_2 -Vol. u. des dabei entwickelten N_2 -Vol. ergibt die Zus. WN_2 , D. ca. 5. — Die bei Ggw. von *Wasserdampf* im Füllgas gebildete, fast schwarze Substanz erweist sich röntgenograph. als oxydfreies W. Danach muß der durch die Rk. zwischen glühendem W u. Wasserdampf entstandene atomare H die Glaswand erreichen u. alles dort abgeschiedene Oxyd reduzieren. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1882—88. Wembley, General Electric Co.) KRÜGER.

J. A. V. Butler, The Chemical elements and their compounds: an introduction to the study of inorganic chemistry from modern standpoints. London: Macmillan 1927. (205 S.) 8°. 6 s. net.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Slavik, *Die Mineralien von Příbram*. Aufzählung der Mineralien. (Amer. Mineralogist 12. 345—50. Prag.) ENSZLIN.

Frank D. Adams und R. P. D. Graham, *Über einige Mineralien aus dem Rubinbergbaudistrikt von Mogok, Upper Burma*. Vff. beschreiben das Vork. u. die kristallograph. Eigg. der bei Mogok, Upper Burma gefundenen Mineralien: *Chrysoberyll*, *Sillimanit*, *Nephelin*, *Sodalit*, *Forsterit* (41,72% SiO_2 , 1,11% FeO , 57,83% MgO), *Lepidolit*, *Muskowit*, *Topas*, *Cassiterit*. (Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 20. Sect. IV. 113—36. 1926.) E. JOSEPHY.

Djalma Guimarães, *Arrojadit, ein neues Mineral der Wagneritgruppe*. Der *Arrojadit* hat die Zus. $4R_3'PO_4 \cdot 9R_3''(PO_4)_2$ u. enthält 34,32 P_2O_5 , 12,39 Fe_2O_3 , 19,84 FeO , 12,33 MnO , 5,69 CaO , 1,85 MgO , 4,67 Na_2O , 1,45 K_2O , Spuren Li_2O , 0,44 H_2O (—110°), 4,96 H_2O (+110°), 0,66 SiO_2 u. 1,52 SnO_2 . Er ist monoklin, hat eine dunkelgrüne Farbe u. zeigt starken Pleochroismus von farblos nach hellgrün. Er ist zweiaxig negativ mit $\gamma = 1,70$ u. $\gamma - \alpha = 0,007$. Härte über 5. Das Mineral kommt massiv in Serro Branco, Picuhy, Parahybla, Brasilien, vor u. scheint dasselbe wie das dunkelgrüne von HEADDEN aus Süddakota beschriebene Phosphat zu sein. (Publicação da Inspectoria de Obras Contra as Seccas, Rio de Janeiro 1925. Nr. 58; Amer. Mineralogist 12. 355. Ref. W. F. FOSHAG.) ENSZLIN.

Djalma Guimarães, *Eschwegit, ein neues Mineral aus den Minas Geraes*. Der *Eschwegit*, welcher seinen Namen zu Ehren des Barons W. L. ESCHWEGE führt, hat die Zus. 21,58 Ta_2O_5 , 25,17 Nb_2O_5 , 18,75 TiO_2 , 27,28 (Y, Er) $_2O_3$, 0,57 ThO_2 , 1,96 UO_2 , 2,05 Fe_2O_3 u. 3,09 H_2O oder 5 $Y_2O_3 \cdot 6(TaNb)_2O_5 \cdot 10TiO_2 \cdot 7H_2O$. Er ist dunkel rötlichgrau. Härte 5,5. D. 5,87. Lichtbrechung 2,15—2,20. Isotrop. Er wurde in Upper Rio Doce, Minas Geraes, gefunden. (Bol. Inst. Sci. Brazil 2. 1—2. 1926; Amer. Mineralogist 12. 356. Ref. W. F. FOSHAG.) ENSZLIN.

J. Orcel, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Chlorite*. Umfangreiche Arbeit mit vielen Literaturangaben. Nach der Besprechung der Geschichte der Theorie der Chlorite u. der Methoden der physikal. u. chem. Unters. werden verschiedene neue Analysen von bisher nicht untersuchten Lagerstätten angegeben. Der Wassergeh. wurde aus der therm. Analyse u. durch Entwässerung im Vakuum bestimmt. Nach ihrer Zus. werden die *Chlorite* in folgende Gruppen eingeteilt: Prochlorite, Prochlorite-Clinochlore, Clinochlore, Chlinochlore-Pennine, Pennine, Al-arme Chlorite u. Cr-haltige Chlorite. Zum Schluß geht Vf. noch auf die Zusammenhänge der opt. Eigg. u. ihre Beziehungen zur chem. Zus. ein. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 50. 75—456.) ENSZLIN.

Stephen Richarz, *Die Beziehung der französischen und amerikanischen Grünerite zu ähnlichen Ferromanganamphibolen von Schweden*. Die schwed. Ferromanganamphibole enthalten alle einen bedeutenden Mn-Geh. u. bilden mit den anderen Grüneriten keine kontinuierliche Reihe. Es wird daher vorgeschlagen, den Namen *Grünerit* für Mn-arme Ferroamphibole beizubehalten u. den Namen *Dannemorit* für die schwed. Amphibole zu verwenden. (Amer. Mineralogist 12. 351—53. Techny, Illinois.) ENSZLIN.

C. J. N. Jourdan, *Eine kurze Übersicht über die hauptsächlichsten unedlen Metall- und Mineralreserven der Südafrikanischen Union*. 1925 wurden aus dem südafrikan. Union 1,963 Millionen Tonnen Kohle ausgeführt. Eine Kohle aus dem Hauptgebiet von Witbank enthält 1,02% Feuchtigkeit, 30,63% flüchtige Stoffe, 1,33% S, 11,32% Asche u. 55,70% fixen C. In Transvaal sind reiche Ölquellen. Reiche Fe-Erze treten

in Rustenburg (Hämatit) u. Pretoria („Magnet. Quarzit“ mit 68,1—68,8% Fe_2O_3 u. „Clayband“ 73,57% Fe_2O_3) in großer Ausdehnung auf. Außerdem treten abbauwürdige Sb-Lager mit 6—60% Sb bei Murchison Raue u. ungeheure Chromitlager im Bushveldkomplex mit 40—45% Cr_2O_3 auf. Bei Kimberley wird ein sehr wertvolles Psilomelanlager mit 42—58% Mn abgebaut. Im Barbertondistrikt wird ein Ni-Silicat, Trevorit, mit 17,2% Ni abgebaut, während aus dem Waterbergdistrikt jährlich 1500—2000 t 66%ig. Zinnkonzentrat gewonnen werden. Daneben beutet die Union noch große Asbestlager u. die reichsten Korundlager der Welt im Pietersburg- u. Zoutpausburgdistrikt aus mit einem Geh. an 94,51% Al_2O_3 . Weiter werden Flußpat, Kaolin, Glimmer u. Talk abgebaut. (Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa 28. 1—13.)

ENSZLIN.

H. Longchambon und **F. Mourgues**, *Über das Magnesitlager von Sabinelles (Gard)*. Der Magnesit hat eine bedeutend weitere Verbreitung als bisher angenommen wurde u. ist von Kalkbänken u. einer Kieselsäureschicht begleitet. Besprechung der Entstehungsursachen. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 50. 66—74.)

ENSZLIN.

Pereira de Sousa, *Über die Basalte Portugals*. Angabe von 7 Analysen von Basalt- u. Basanitgesteinen Portugals, welche zwei verschiedenen Ausbrüchen ihre Entstehung verdanken. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 545—47.)

ENSZLIN.

J. Ssamoilow und **L. Pustowalow**, *Beiträge für den lithologischen Charakter der Sedimentgesteine, Kalke und Mergel des Wolgalaufs im Gouvernement Twer*. (Trans. of the Inst. of Econom. Miner. and Metallurgy Nr. 26. 1—72. 1926. Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A 1927. II. 174—76. Ref. P. TSCHIRWINSKY.)

ENSZ.

Franz Lotze, *Die Jolysche Radioaktivitätshypothese zur Erklärung der Gebirgsbildungen*. Besprechung u. Kritik der Ansichten von JOLY u. HOLMES, die Gebirgsbildungen aus period. auftretendem Schmelzen u. Festwerden des Sima u. seinen Folgen durch die Wärmeentw. radioaktiver Stoffe zu erklären. Die Periodizität kann an den Gebirgsbldgg. nicht beobachtet werden. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1927. 75—114.)

ENSZLIN.

A. Ssagaidatschni, *Kalium- und Magnesiumsalze vom Sakski-Salzsee*. Es wurden die Konzentrationsänderungen beim Eindunsten der Sole u. die Ausbeute an K- u. Mg-Salzen untersucht. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 18 bis 24. 1927.)

BIKERMAN.

G. Spacu und **J. Dick**, *Analyse des Wassers des Ursul- und Negreuses von Sovata*. Unters. des W. in 2 m Tiefe. Ursulsee: D.¹⁵ 1,135541; Temp. 39° (Oktober), elektr. Leitfähigkeit bei 25° 0,2027 1/Ω; schwach alkal. NaCl 205,8 g/l; CaSO_4 1,4328 g/l; außerdem NaBr, LiCl, KCl, CaCl_2 , CaCO_3 , MgSO_4 , MgCl_2 , MgCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 , SiO_2 . Das gel. Gas (28 ccm/l) enthält 73% CO_2 , 7,36% O_2 , 0,61% CO u. 19,01% N_2 . Am Boden des Sees entwickelt sich ein Gas mit 65,3% CH_4 , 1,5% CO , 0,92% O_2 , 1,43% CO_2 , 7,12% H_2 u. 13,74% N_2 . Negreusee: D.¹⁵ 1,057245; Temp. 30,7°; elektr. Leitfähigkeit bei 25° 0,1064 1/Ω. Qualitative Zus. wie oben; NaCl 80,6869 g/l. Das gel. Gas (47,9 ccm/l) besteht aus 66,7% CO_2 , 10,1% O_2 u. 23,06% N_2 , das am Boden in großer Menge entweichende Gas aus 4,0% CO_2 , 1,2% O_2 , 0,75% CO , 78,3% CH_4 , 5,4% H_2 , 10,1% N_2 u. 0,2% ungesätt. KW-stoffen. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 200—209. Cluj, Univ.)

KRÜGER.

G. Spacu und **J. Dick**, *Analyse des Wassers der Quelle „Bălini“ der Bäder Felix.* Unters. der Thermalquelle „Bălini“ ergibt: Temp. 48°; D.¹⁵ 1,00097; elektr. Leitfähigkeit bei 18° 0,000926 1/Ω. Chem. Zus. (g/l): NaCl 0,0101; KCl 0,0138; LiCl 0,00067; CaSO_4 0,3520; Na_2SO_4 0,0575; SrSO_4 0,0035; CaCO_3 0,1969; MgCO_3 0,0981; MnCO_3 0,00019; FeCO_3 0,0032; Al_2O_3 0,0003; SiO_2 0,0308. Das beim Kochen entweichende Gas besteht aus 72,07% CO_2 ; 4,63% O_2 u. 23,30% N_2 . Das W. ist schwach alkal., klar, geschmacklos u. geruchlos u. enthält ganz geringe Spuren H_2S . (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 240—43. Cluj, Univ.)

KRÜGER.

R. C. Wallace, **W. F. Baker** und **G. Ward**, *Der rote Strom als ein erosives Mittel*. Die im roten Fluß gel. u. suspendierten Bestandteile, ihre Änderung mit dem Flußlauf u. mit der Jahreszeit u. ihre Beziehung zu der Zus. des Sees bei Winnipeg, Man., in den der Strom fließt, wurden untersucht. Die Analysen sind in Tabellen u. Kurven zusammengestellt u. zum Vergleich sind auch die Gehalte an SiO_2 , R_2O_3 , Ca, Mg, Na, K, CO_3 , SO_4 , Cl u. der Salzgehalt anderer amerikan. Ströme angegeben. (Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 20. Sect. IV. 149—67. 1926.)

E. JOSEPHY.

A. Ssagaidatschni, *Die Ausnutzung des Schlammes von Salzseen*. Am Beispiel von Moinakski-See (Krim) wird gezeigt, wie die biolog. Oxydations- u. Reduktions-

vorgänge die Zus. der Rape verändern. Namentlich wird SO_4 -Ion zu S'' reduziert u. wieder regeneriert. Da die Löslichkeit von O_2 mit steigender Salzkonz. abnimmt, sind in konzentrierteren Rapen die Reduktionsvorgänge ausgeprägter. Die Löslichkeit von O_2 in 7%ig. NaCl-Lsg.: 4,18 ccm (0°, 760 mm) in Liter, in 26%ig. NaCl-Lsg.: 1,39. — Eine für die Heilwrkg. des Schlammes wesentliche Eig. ist die Viscosität; Vf. hat sie für verschiedene Proben in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. — Der Schlamm enthält relativ mehr in HCl l. Fe, als der Boden am Seeufer; offenbar werden die unl. Fe-Verbb., die mit Bachwasser in den See gelangen, hier durch Pflanzen in l. $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ usw.] übergeführt. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 25 bis 52. 1927.)

BIKEMAN.

Jas. Lewis Howe, *Das Vorkommen der Platinmetalle*. Vf. berichtet über das Vork. der Platinmetalle in Canyon Diablo Meteoriten. Es wurden gefunden Pt 11,2 Teile pro Million, Ir 5,8 Teile pro Million, Pd 2,1 Teile pro Million. Der Ni-Geh. der Meteorite beträgt im Mittel 6,44%. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß in allen Meteoriten Platinmetalle enthalten sind. Unter Zugrundelegung der für Pt gefundenen Zahl u. der Voraussetzung, daß das Eisen im Innern der Erde dieselben Mengen Pt-Metalle enthält wie die Canyon Diablo Meteorite ergeben sich die relativen Vorkk. der Elemente der 8. Gruppe in der Erde, bezogen auf Fe 1 000 000 000, Ni 59 524 000, Co 4 122 000, Pt 12 043, Ir 1055,1, Os 488,5, Rh 343,6, Pd 106,8, Ru 28,3. (Science 66. 220—21. Washington u. Lexington [Va.], Lee Univ.)

E. JOSEPHY.

D. Organische Chemie.

John R. Sampey, *Additionsreaktionen an konjugierten Doppelbindungen*. Vf. gibt eine Literaturübersicht der Additionsrkk. der Verbb. mit konjugierter u. gekreuzter Doppelbindung. Eine tabellar. Zusammenstellung zeigt, daß in Verbb. vom Typus $\text{C}:\text{C}—\text{C}:\text{C}$ bzw. $\text{C}:\text{C}—\text{C}:\text{O}$ in weitaus den meisten Fällen Addition in 3,4-Stellung erfolgt. (Journ. chem. Education 4. 872—85. Birmingham [Alabama], Howard Coll.)

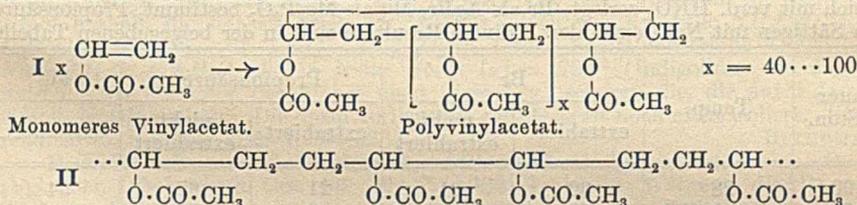
HILLGER.

A. Korolew, *Zur Frage des Esterifizierens in Gegenwart von Kieselsäuregel*. Die Bldg. von Estern u. Äthern wird durch Kieselsäuregel beschleunigt. Wirksame waren ein durch HCl u. ein durch NH_4NO_3 gefälltes Gel, unwirksam erwies sich ein durch eine alkoh. Salicylsäurelsg. gefälltes Gel. Beispiele: 50 g Salicylsäure + 4 g SiO_2 -Gel + 120 g CH_3OH , 6—8 Stdn. auf dem Wasserbad. Ausbeute: 75—80%, der theoret. an *Methylsalicylat*. — 25 g β -Naphthol, 3 g Gel, 40 ccm CH_3OH , 12 Stdn. auf dem Wasserbad. Ausbeute 50% *Methyl- β -naphthyläther*. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimicheskoi Promyshlennosti] 4. 547. Moskau, Techn. Hochsch.) BKM.

B. P. Sutherland und **O. Maass**, *Untersuchung der Reaktion Propylen-Halogenwasserstoff*. Vff. untersuchen die bei der Rk. von Propylen mit fl. HCl (vgl. MAASS u. SIVERTZ, Journ. Amer. chem. Soc. 47. 2883; C. 1926. I. 1625) bei Abwesenheit von Katalysatoren entstehenden Hexylhalogenide. Ein App. zur Trennung der Prodd. ohne Verlust durch Dest. im Vakuum wird beschrieben. Von den Rk.-Prodd. wurde *Isopropylchlorid* abgetrennt u. durch seine Dampfdruckkurve identifiziert. Ferner wurde ein Öl abgeschieden, das sich nach Messungen des Mol.-Gew. des Cl-Gehalts u. des Dampfdrucks als ein in der Literatur bisher nicht beschriebenes Hexylchlorid, Kp. 110,0—110,8° Zers., erwies, das entweder 2-Chlor-4-methylpentan oder 1-Chlor-2-methylpentan sein kann. Außerdem wurde noch eine Spur von höherem Kondensationsprod., wahrscheinlich ein KW-stoff, Mol.-Gew. > 260, Kp. > 163°, gebildet. (Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 20. Sect. III. 499—505. 1926.) E. JOSEPHY.

H. Staudinger, **K. Frey** und **W. Starck**, *Hochmolekulare Verbindungen*. IX. Mitt. *Über Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol*. (VIII. vgl. LIEBIGS Ann. 447. 110; C. 1926. I. 3466.) Bekanntlich polymerisiert Vinylacetat unter dem Einfluß von Licht oder Katalysatoren zu einem hochmolekularen Harz, dem Polyvinylacetat, das sich in organ. Lösungsmm. zu einer mehr oder weniger hochviscosen kolloiden Lsg. löst, in W. dagegen unl. ist. Gemeinsam mit A. SCHWALBACH ausgeführte Verss. ergaben, daß die Polymerisation des monomeren Esters zu einem um so zäheren Harz führt, bei je tieferen Temp. sie vorgenommen wird. Die Polyvinylacetate können durch geeignete Behandlung mit Lösungsmm. in leichter u. schwerer lösliche Fraktionen zerlegt werden, wobei die ll. Bestandteile niedrigeres Durchschnitts-Mol.-Gew. u. in Lsg. geringere Viscosität zeigen als die schwerer löslichen. Der durch Verseifung erhaltene Polyvinylalkohol ist in organ. Lösungsmm. unl., löst sich dagegen in W. u.

in Formamid kolloid auf. Aus den wss. Lsgg. kann er durch A. oder Aceton in Form von Flocken ausgefällt werden. Dieses Prod. ist wie das Polyvinylacetat nach Unterss. von I. HENGSTENBERG nicht strukturiert. Beim Verdampfen der konz. wss. Lsgg. resultiert ein wasserlöslicher, durchsichtiger Film. — Die aus hochviscosen Lsgg. von Polyvinylacetaten entstandenen Polyvinylalkohole liefern ebenfalls hochviscose Lsgg., während aus den niedermolekularen Acetaten Polyvinylalkohole erhalten werden, die niederviscose Lsgg. geben. Eine völlige Reacetylierung des Polyvinylalkohols konnte nicht erzielt werden. Die Red. des Polyvinylalkohols gibt einen hochmolekularen, teerigen KW-stoff, der kein einfacher Paraffinkohlenwasserstoff ist; die Red. des Polyvinylbromids dagegen liefert einen hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoff. Vff. nehmen für die hochmolekulare Verbb. Polymerisation unter chem. Bindung der einzelnen Grundmoleküle an. Von den beiden aufgestellten Formeln I u. II nehmen Vff. I infolge der Oxydation des Polyvinylalkohols u. -acetats mit konz. HNO_3 zu Oxalsäure als die wahrscheinlichere an.



Versuche. Das in der Wärme gewonnene *Polyvinylacetat* resultiert aus Bzl. durch Ausfällen mit PAe. als weißes Pulver; das in der Kälte hergestellte Harz gibt hierbei feste, zähe M. Die bei tiefen Temp. hergestellten Harze werden bei 80–100° elast., über 200° Zers. Mol.-Gew.-Bestst. nach der kryoskop. Methode ergaben 65 als durchschnittlichen Polymerisationsgrad. Die Trennung eines Polyvinylacetats in einzelne Fraktionen geschah mittels fraktionierter Fällung oder durch fraktionierte Lsg. — Die Verseifung des Polyvinylacetats durch Alkali bei Zimmertemp. u. schließliches Erwärmen liefert *Polyvinylalkohol*, $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_x$, aus W. durch A. als feste, flockige M. gefällt. In trockenem Zustand haltbar. Teilweises Sintern bei 200°. Bei höheren Temp. Zers. unter Entw. von Acetaldehyd. Löst sich kolloidal in W., Glykol, Glycerin u. Formamid. Wss. Lsgg. werden durch gesätt. Lsgg. von Salzen ausgeflockt. Konz. Lsgg. geben mit Lsgg. von Jod in Jodkalium Blauviolett färbung. Oxydation mit KMnO_4 liefert wenig Oxalsäure, mit konz. HNO_3 neben Oxalsäure noch Spuren von Bernsteinsäure. Die Red. mit Jodwasserstoff in Eg. oder W. bei 260° liefert dunkle teerige M., in W. u. A. unl., ll. in Bzl. u. Chlf. Die Veresterung mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid lieferte keine völlig einheitlichen Prodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782–92. Freiburg, Univ.) BEREND.

W. Krestinski und W. Marjin, *Über das Isopropylacetylenylcarbinol und zwei stereoisomere Formen des Diisopropylbutindiole*. Bei Einw. von Acetylenmagnesiumbromid auf Isobutyraldehyd entsteht neben dem von JOZITSCH (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 38, 253 [1906]) isolierten 1,4-Diisopropylbutin-(2)-diol-(1,4) vom F. 67–69° auch noch die *stereomere Modifikation* vom F. 107–108°. *Isopropylacetylenylcarbinol* (2-Methylpentin-4-ol-3). Die Entstehung des letzteren beruht auf Einw. des Isobutyraldehyds auf Acetylenmagnesiumbromid, welches nach folgendem Gleichgewicht gebildet wird: $\text{BrMg} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{MgBr} + \text{HC} : \text{CH} \rightleftharpoons 2 \text{HC} : \text{C} \cdot \text{MgBr}$. Zur Bldg. der Acetylenalkohole neben den Acetylenlykolen ist also ein Überschuss an Acetylen erforderlich. — 1,4-Diisopropylbutin-(2)-diol-(1,4), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, vom F. 107–108°, Täfelchen aus Bzl. Sehr beständig. Acetat, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, Kp. 257–258°. Dibromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$, durch direkte Einw. von Br. Aus A. vom F. 145–146°. — 1,4-Diisopropylbutin-(2)-diol-(1,4), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, vom F. 69–70°, Nadeln aus den Mutterlaugen des Isomeren. Acetat, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, Kp. 253–256°. Dibromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$, Krystalle vom F. 156–157°. — 2-Methylpentin-(4)-ol-(3), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, über die Ag-Verb. gereinigt, Kp. 131–132°; D_4^{20} , 0,8779; n_D^{20} = 1,433 20; n_D^{20} = 1,435 69; n_D^{20} = 1,441 58; n_D^{20} = 1,446 56. Besitzt unangenehmen, fuselartigen Geruch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1866–69.) BER.

W. Krestinski und F. Ssolodki, *Versuch der Übertragung der Merlingschen Reaktion auf Aldehyde. Synthese des Isopropylacetylenylcarbinols*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von Natriumamid auf Isobutyraldehyd im Acetylenstrom ergab in der Hauptsache 2,2,4-Trimethylpentandiol-(1,3) (I) u. in geringerer Menge 2,2,4-Trimethyl-

pentanol-(3)-al-(1) (II) u. 2-Methylpentin-(4)-ol-(3) (III). — I, $C_8H_{18}O_2$, Tafeln (aus Bzl.), F. 51—52°. Swl. in W., ll. in Ä., A., CCl_4 . — II, $C_8H_{16}O_2$, Kp.₁₄ 118—120°, D.²⁰₄ 0,94 821, $n_D^{20} = 1,44 769$, $n_D^{20} = 1,45 014$, $n_D^{20} = 1,45 540$; $n_D^{20} = 1,46 003$. — III, $C_6H_{10}O$, Kp. 131—131,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1869—73. Leningrad, Forstinst.)

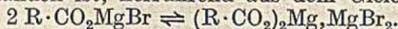
BEREND.

D. Iwanow, *Über die Konstitution der Grignardschen Organomagnesiumverbindungen*. Um zwischen der üblichen asymm. Formel $RMgX$ u. der von JOLIBOIS (Compt. rend. Acad. Sciences 183. 971; C. 1927. I. 879) aufgestellten symm. Formel R_2Mg, MgX_2 entscheiden zu können, hat Vf. die Carbonatisierung zu Hilfe genommen. Entspricht der gebildete Komplex der Formel $R \cdot CO_2MgX$, so darf er bei Extraktion mit Ä. kein MgX_2 abgeben; entspricht er aber der Formel $(R \cdot CO_2)_2Mg, MgX_2$, so muß diese Extraktion möglich sein. C_2H_5MgBr wurde bei -20° im geschlossenen Gefäß carbonatisiert (Ausbeute 88%), das Rohprod. sodann mit absol. Ä. bei verschiedenen Temp. extrahiert (App. im Original abgebildet). Schließlich wurden Extrakt u. Rückstand für sich mit verd. HNO_3 zerlegt, Br als $AgBr$, Mg als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt, Propionsäure nach Sättigen mit $NaCl$ extrahiert. Einige Resultate sind in der beigegebenen Tabelle

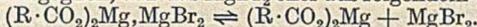
Dauer in Stdn.	Temp.	Br		Propionsäure		Mg
		extrahiert	nicht extrahiert	extrahiert	nicht extrahiert	extrahiert
90	28°	62	31	21	67	34
192	gewöhnlich	73	22	13	56	—
106	0°	60	31	9	69	34

angeführt; Zahlen bedeuten %. Daraus folgt, daß reichlich $MgBr_2$ extrahiert wird, während Mg -Propionat zum größeren Teil ungel. bleibt. Der gleich verlaufende Vers. bei 0° zeigt, daß eine Umlagerung der gemischten in die symm. Form bei höherer Temp. nicht in Frage kommt. Vf. glaubt aus diesen Resultaten den Schluß ziehen zu können, daß die carbonatisierten Komplexe u. damit auch die Organo-Mg-Verbb. selbst die symm. Formel besitzen. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 505—07.) LINDENBAUM.

V. Grignard, *Bemerkungen zu der vorhergehenden Mitteilung von D. Iwanow*. (Vgl. vorst. Ref.) Berücksichtigt man, daß $MgBr_2$ als Ätherat bei 28° zu 45,74, bei 0° aber nur zu 0,08% l. ist, so fällt nicht nur die Langsamkeit des Lösungsvorgangs bei 28° , sondern auch der sehr geringe Unterschied zwischen den Verss. bei 0 u. 28° auf. Nimmt man mit IWANOW die Ggw. von extrahierbarem $MgBr_2$ in der äth. Lsg. an, so ist man auch zu der Annahme berechtigt, daß in einem gegebenen Moment davon nur eine sehr kleine Menge vorhanden ist, herrührend aus dem Gleichgewicht:



Man wird vielleicht entgegen, daß das $MgBr_2$ eher aus folgendem Gleichgewicht herührt:



Aber wenn man annimmt, daß der Komplex von JOLIBOIS, R_2Mg, MgX_2 , bei allen Rkk. seine Festigkeit bewahrt, so muß man ihm auch eine dieser entsprechende Konst. zuschreiben. — Den Mol.-Gew.-Bestst. legt Vf. keinen Wert bei, denn z. B. die Organo-Al-Verbb. besitzen infolge Assoziation doppeltes Mol.-Gew. (vgl. GRIGNARD u. JENKINS, Bull. Soc. chim. France [4] 37. 1376; C. 1926. I. 1133), während letzteres bei symm. Konst. 3-fach sein sollte. — Aus den Verss. von IWANOW kann man folgern, daß die Organo-Mg-Verbb. in 2 Formen existieren, daß aber prakt. die gemischte Form fast ausschließlich vorliegt. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 507—09.) LINDENBAUM.

E. Darmais, *Über das Drehungsvermögen des Tartrations*. (Vgl. S. 1332 u. Journ. Chim. physique 23. 649; C. 1927. I. 1427.) Bei den Verss., die Anomalien der Drehung der Weinsäure zu erklären, wurde stets angenommen, daß die Drehung des Tartrations $C_4H_4O_6''$ von der Konz. unabhängig ist. Vf. zeigt, daß das in Ggw. von Neutralsalzen nicht der Fall ist. Löst man $Na_2C_4H_4O_6$ in wss. $CaCl_2$ -Lsg., so ist die Drehung geringer, als in reinem W., zwischen 3-n. u. 4-n. $CaCl_2$ wird sie Null u. in noch konzentrierteren $CaCl_2$ -Lsgg. negativ. Ähnlich wirken $SrCl_2$ u. $BaCl_2$, schwächer $Ca(NO_3)_2$, noch schwächer $MgCl_2$ u. $NaCl$. Durch Zusatz von $LiCl$ wird $[\alpha]$ erst wenig, durch stärkere Zusätze stark erniedrigt, während geringere Mengen $CaCl_2$ im Gegenteil relativ stärker wirken, als die größeren. Sehr stark wirkt $La(NO_3)_3$; in einer 0,3-molaren $La(NO_3)_3$ -Lsg. ist $[\alpha] = -47,1^\circ$ (für die gelbe Hg-Linie, auf $C_2H_4O_6$ bezogen). KCl , NH_4Cl , $MnCl_2$, $MnSO_4$, $FeCl_2$ erhöhen unbedeutend die Rechtsdrehung, $FeSO_4$ be-

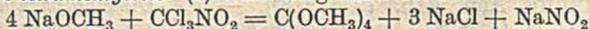
G. Quagliariello und P. de Lucia, *Reaktionen zwischen Zucker und Aminosäuren*. Der Einfluß des *Glykokolls*, das mit den Zuckerarten eine Bindung eingeht, auf das Drehungsvermögen wird untersucht. Bei der *Mannose* ist der Rückgang der Drehung am stärksten, etwa um 50% u. zwar sofort nach wenigen Min. Bei *Lävulose* ist der Rückgang schon außerhalb der Beobachtungsfehler. In einer besonderen Versuchsreihe mit *Glucose* zeigt sich der Einfluß der p_H . Ein maximaler Rückgang wurde bei $p_H = 8,46$ von 0%₀, bei $p_H = 8,95$ von 37%₀, bei $p_H = 9,1$ von 17,57%₀, bei $p_H = 9,5$ von 50%₀, bei $p_H = 10,4$ von 99%₀ erreicht. Gleichzeitig mit der Veränderung des Drehungsvermögens ändert sich auch der Gefrierpunkt, z. B. von $\Delta = 2,35^\circ$ auf $1,91^\circ$. Es reagieren nur die Zucker mit freier Aldehydgruppe, nicht die Ketongruppe u. die Saccharose mit verdeckter Aldehydgruppe. (Boll. d. soc. ital. di biol. sperim. 2. 26—30; Ber. ges. Physiol. 40. 764. Neapel, Univ. Ref. SCHULZ.) HAMBURGER.

P. Nottin, *Über die Hydrolyse der Stärke durch Schwefelsäure*. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 179. 410; C. 1924. II. 1861.) Da es mit Hilfe von Kupferacetat möglich ist, *Glucose* neben *Maltose* u. *Dextrinen* zu bestimmen u. da auch die Hefe „*Marxianus*“ nur *Glucose* vergärt, ohne *Di-* u. *Polysaccharide* anzugreifen, so ist die Möglichkeit gegeben, die in jedem Stadium der Hydrolyse von *Stärke* vorliegende Menge *Glucose* zu ermitteln. Es wurde die Beeinflussung der *Glucose* bldg. durch die Temp., Dauer der Erwärmung, den Aciditätsgrad, die Konz. der *Stärke* u. durch Salze untersucht. Es wurde festgestellt, daß *Glucose* sofort nach dem Beginn der Hydrolyse in der Lsg. erscheint. Bei Veränderung der äußeren Faktoren ändert sich die Geschwindigkeit der Hydrolyse sehr stark, aber der chem. Vorgang bleibt derselbe: So entspricht unter verschiedenen Bedingungen derselben gebildeten Menge *Glucose* dieselbe gebildete Menge *Maltose*. Sollte die Hydrolyse der *Stärke* eine Reihe von nachfolgenden, sonst unabhängigen Rkk. sein, so wäre es unverständlich, warum die äußeren Faktoren alle Rkk. so gleichmäßig beeinflussen sollen. Wahrscheinlicher ist es, daß die *Stärke* bei der Einw. der *Säure* gleichzeitig in mehrere Prodd. zerfällt: *Glucose*, *Maltose*, andere reduzierende Zucker, nicht reduzierende *Polysaccharide*, die dann ihrerseits durch die *Säure* gespalten werden können. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1204—06.) BIKERMAN.

K. Hess, *Berichtigung zu der Mitteilung von K. Hess und G. Schultze: „Weitere Mitteilungen über das kryoskopische Verhalten von Celluloseacetaten“*. (Vgl. S. 554.) Neubest. u. Richtigstellung von Drehwerten von Cellulosetriacetat in Chlf. (LIEBIGS Ann. 457. 307—08.) MICHEEL.

A. Jakowkin und N. Fleischer, *Synthese von Cyanverbindungen aus Calciumcyanamid*. Es wurde die Überführung von Calciumcyanamid in Alkalicyanide durch Glühen mit 0,2 Tln. Holzkohle, 2,54 Tln. NaCl oder 3,24 Tln. KCl u. wenig Katalysator untersucht. Als gute Katalysatoren erwiesen sich *Nitride* von *Ce*, *Mg* u. *Al*. Die günstigste Temp. 950° . Ein sehr langes Erhitzen (6 Stdn.) ist schädlich. *KCN* entsteht in einer besseren Ausbeute, als *NaCN*; einmal (mit Mg_3N_2) wurde die Ausbeute von 89% der Theorie erreicht. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem Porzellanschiffchen; Verss. in einem Kohletiegel ergaben keine besseren Resultate. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 3—7.) BIKERMAN.

H. v. Hartel, *Über Existenz und Darstellung des Orthokohlensäuretetramethylesters*. *Ortho-kohlensäure-tetramethylester* (I) wird dargestellt nach:



Methanol (+ Na) u. Chlorpikrin reagieren heftig. Man dest. dann das Methanol, das noch etwas I enthält, ab u. äthert die wss. Lsg. des Salzurückstandes aus. Nach Dest. des Ä. u. geringer Mengen in Nebenrk. entstandenen $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$ erhält man I in ca. 60%₀ig. Gesamtausbeute als farblose, merklich flüchtige Fl. von campherartigem Geruch. F. $-5,5^\circ$, Kp. 114° . D. $18,5_{13,5}^{15}$, $1,0232$, $n_D^{16} = 1,3864$, DE. 2.4. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1841. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.) HERZOG.

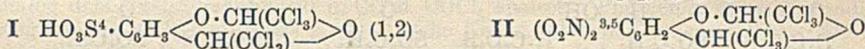
Richard Anschütz und Theodor Cürten, *Über das Gesetz der unmittelbaren Bildung der freien Chloride bei der Einwirkung von PCl_5 auf zum Phenolhydroxyl-o-substituierte Phenol-o-sulfonsäuren*. Nach R. ANSCHÜTZ u. Mitarbeitern (LIEBIGS Ann. 358. 92 [1907]) reagieren p- u. o-Phenolsulfonsäuren mit PCl_5 ebenso wie p- u. o-Phenolcarbonsäuren, d. h. unter Bldg. von Phosphoroxychloridderivv. der betreffenden Säurechloride. Nun weiß man seit langem, daß bei o-Phenolcarbonsäuren das OH dann unangegriffen bleibt, wenn sich auch in der zweiten o-Stellung ein Substituent befindet, wenn also ein „eingeklemmtes“ OH vorliegt. Eine einwandfreie Erklärung für diese

Erscheinung u. überhaupt für die Einw. von PCl_5 auf *o*-Phenolcarbonsäuren hat L. ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 439. 269. 454. 82; C. 1924. II. 2247. 1927. II. 919) gegeben. Um zu erfahren, ob dieses Gesetz auch für in *o*-Stellung zum OH substituierte *o*-Phenolsulfonsäuren gilt, wurden die von RASCHIG entdeckte, aber noch nicht beschriebene *p*-Kresol-6-nitro-2-sulfonsäure, $(\text{NO}_2)^6(\text{CH}_3)^4\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})^1(\text{SO}_3\text{H})^2$, u. die von ENGELHARDT u. LATSCHINOW (Zeitschr. für Chemie [Neue Folge] 5. 620 [1869]) dargestellte *p*-Kresol-2,6-disulfonsäure, $(\text{CH}_3)^4\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})^1(\text{SO}_3\text{H})^2$, untersucht. In der Tat liefern beide Säuren mit den berechneten Mengen PCl_5 die freien Chloride. Obiges Gesetz gilt also auch für *o*-Phenolsulfonsäuren.

Versuche. *p*-Kresol-6-nitro-2-sulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}$. Aus dem Ba-Salz u. H_2SO_4 in W. von 80° , im Vakuum bei 70 – 80° einengen. Gelbe Prismen mit $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ aus schwach verd. CH_3OH , F. 84° , wasserfrei F. 172° , l. in Chlf. Salze: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{NSNa}$, gelbrote Nadeln aus W. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{NSK}$, rötliche Nadeln aus W. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{NSAg}$, mattglänzende gelbe Nadeln. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Mg} + 5 \text{ H}_2\text{O}$, rötlichgelbe Nadeln aus W. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba} + 2 \text{ H}_2\text{O}$, carminrote Blättchen aus W., wl. in W., leichter in A. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Ni} + 5 \text{ H}_2\text{O}$, dunkelgrüne Nadeln aus W. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Co} + 6 \text{ H}_2\text{O}$, mattrosafarbige Nadeln aus W., wasserfrei blauviolett. — Chlorid, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{NClS}$. Durch schwaches Erwärmen mit PCl_5 , dann stark kühlen. Gelbe Nadelchen aus Ä. u. Chlf., F. 86 – 87° . — Amid, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$. Aus vorigem mit NH_3 -Gas in Chlf. Gelbbraune Nadeln aus Ä., Sintern bei 205° , Zers. gegen 210° . — Anilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, gelbe Nadelchen aus CH_3OH , F. 217° . — *p*-Toluidid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, gelbe Nadelchen aus A. oder Bzl., F. 226° . — Anhydrid, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$. Säure mit SOCl_2 mehrere Stdn. kochen, dann in Eiswasser. Nach Auskochen mit Ä. gelbliches, kristallin. Pulver aus Chlf., F. 158 – 159° , wl. in Ä., ll. in Chlf., Bzl. — *p*-Acetylkresol-6-nitro-2-sulfonsaures Natrium, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{NSNa}$. Obiges Na-Salz mit Acetanhydrid 4 Stdn. auf 140 – 150° erhitzen, bis FeCl_3 -Rk. negativ. Gelbliche Würfel aus Ä. — *p*-Acetylkresol-6-nitro-2-sulfonylchlorid, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{NClS}$. Voriges mit PCl_5 8 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, mit Eiswasser versetzen, oder obiges Chlorid mit Acetanhydrid auf 120° erhitzen. Hellgelbe Würfel aus Ä.-Chlf., F. $101,5^\circ$, ll. in Ä., A., Chlf. — Anilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. $141,5^\circ$, ll. in Ä., Bzl., wl. in Ä. — *p*-Toluidid, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, hellgelbe Blättchen aus A. u. Bzl., F. 113° , ll. in Ä., Ä., Bzl. — 6,6'-Dinitro-4,4'-dimethylphenylen-*o*-sulfonylid, $(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{matrix}$. 1. Aus 10 g wasserfreier Säure u. 20 g POCl_3 (75 – 80° , 8 Stdn.). Ausbeute 1,7 g. 2. Aus dem acetylierten Chlorid mit NH_3 in Ä. oder mit Diäthylanilin in Chlf. Ausbeute geringer. Gelbrote Täfelchen aus Ä., Bzl. oder Lg., F. $84,5^\circ$, zl. in Ä., Chlf., Eg., wl. in Lg., CCl_4 . — *p*-Kresol-2,6-disulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2$, Krystalle mit $2 \text{ H}_2\text{O}$ aus CH_3OH , F. 115° , wasserfrei F. 145° . Salze: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Ag}$, mattglänzende Würfelchen, wl. in W. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{K}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Ba} + 2,5 \text{ H}_2\text{O}$. — Dichlorid, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}_2$. Mit PCl_5 bei 45 – 50° , dann mehrfach mit CCl_4 im Vakuum dest., Rückstand auf Ton über P_2O_5 trocknen. Weiße, sehr hygroskop. Krystallmasse. — Dianilid, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, Nadelbüschel aus CH_3OH oder Bzl., F. 231° . — Di-*p*-toluidid, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, schwach rötliche quadrat. Blättchen aus CH_3OH oder Chlf., F. 221° . — *p*-Acetylkresol-2,6-disulfonylchlorid, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}_2$. Aus obigem Dichlorid mit Acetanhydrid (Wasserbad), bis FeCl_3 -Rk. negativ. Würfel aus Chlf.-Lg., F. 116° (vgl. ANSCHÜTZ u. HODENIUS, LIEBIGS Ann. 415. 79 [1918]). — 4,4'-Dimethylphenylen-*o*-sulfonylid-6,6'-disulfanilid, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_4$. Aus dem von ANSCHÜTZ u. HODENIUS beschriebenen Dichlorid u. Anilin in Chlf. unter Kühlung. Schwach rötliche Blättchen aus CH_3OH oder Bzl., F. 262 – 263° . — Di-*p*-toluidid, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_4$, Nadelchen aus Ä., F. 258 bis 259° . (LIEBIGS Ann. 457. 256–67. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Edward Richard Jones, Einige Beobachtungen über das System Phenol-Wasser. Vf. findet: F. von Phenol $40,71^\circ$; eutekt. Punkt Phenolhydrat-Lsg.-Eis $-0,843^\circ$ mit $4,607 \text{ g}$ Phenol in 100 g Lsg., eutekt. Punkt festes Phenol-Lsg.-Eis $-1,174^\circ$ mit $6,839 \text{ g}$ Phenol in 100 g Lsg.; instabiler Invarianzpunkt phenolreiche Lsg.-wasserreiche Lsg.-Eis $-1,252^\circ$; F. von Phenolhydrat unter W. $12,17^\circ$; F. von Phenol unter W. $1,80^\circ$. Die Phenolkonz. in Lsgg. im Gleichgewicht mit phenolreicher Lsg., Phenolhydrat bzw. festem Phenol wird bei einigen Temp. unterhalb 13° bestimmt. — Phenolhydrat schied sich bei Temp. nicht unter -1° aus einer Lsg. von 15% W. in Phenol spontan ab; es kann leicht durch Abkühlen konz. Phenollsg. unter 12° u. Impfen mit einem Krystall des Hydrats erhalten werden. Unterhalb 12° ist das Hydrat die stabile Form. (Journ. physical Chem. 31. 1316–21. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) KRÜGER.

Frederick Daniel Chattaway und **Alexander Allan Morris**, *Die Kondensation von Chloral mit Phenol*. (Vgl. CHATTAWAY u. CALVET Y PRATS, Journ. chem. Soc., London 1927. 685; C. 1927. I. 2985.) Fügt man Phenol zu einer Suspension von Chloral in konz. H_2SO_4 , so erfolgt Rk.; es scheidet sich ein Öl ab, welches rasch zu einer opaken, weißen M. erstarrt; diese ist in A. l., aus der Lsg. ist nichts Krystallines zu gewinnen. Löst man dagegen Phenol in konz. H_2SO_4 , so entsteht *p*-Phenolsulfonsäure, u. diese reagiert mit Chloral langsam unter Bldg. der Verb. $C_{10}H_6O_5Cl_6S$ (I). Diese bildet Tafeln mit 3 H_2O (aus Bzl.); schm. teilweise bei 125—130° unter W.-Verlust, geht bei 110° in prismat. Krystalle mit 1 H_2O über, die in A. u. Aceton sl., in sd. Bzl. u. Chlf. swl. sind u. zwischen 150—166° unter Zers. schm. $NH_4C_{10}H_5O_5Cl_6S$. Prismen. —

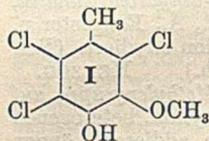


Verb. $C_{10}H_6O_4Cl_7S$ (Sulfochlorid von I). Aus dem Monohydrat von I mit PCl_5 . Nadeln aus Ä.-Pae. F. 130,5°. Daraus mit Methanol *Methylester*, $C_{11}H_8O_5Cl_6S$ (Prismen, F. 150°; zll. in Methanol), mit A. *Äthylester*, $C_{12}H_{10}O_5Cl_6S$ (Tafeln, F. 143°), mit NH_3 *Sulfamid*, $C_{10}H_7O_4NCl_6S$ (Tafeln aus A., F. 207°); mit Anilin *Sulfonanilid*, $C_{16}H_{11}O_4NCl_6S$ (Prismen aus verd. A., F. 168,5°). — *Sulfondichloramid*, $C_{10}H_5O_4NCl_6S$. Aus dem Sulfamid, gibt in Eg. mit Chlor Prismen aus Chlf., F. 165—174° (Zers.). — Verb. $C_{10}H_4O_6N_2Cl_6$ (II). Aus I mit HNO_3 (D. 1,5) u. wenig H_2SO_4 . Polymorph. Nadeln (labil) oder Rhomboeder (stabil) aus Eg., A., Aceton oder Bzl., F. beider Formen 163°; die Nadeln gehen unter der Mutterlauge von selbst in die Rhomboeder über. — *Verb. Dichlor-3,5-dinitro-2-äthoxyacetophenon*, $C_{10}H_8O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CHCl_2$. Gelbe Prismen aus A., F. 82—84°, wird im Sonnenlicht dunkel. Mit 3,5-Dichlorphenylhydrazin *Osazon*, $C_{22}H_{16}O_5N_6Cl_4$, orange Nadeln aus Chlf., F. 224°. — $KMnO_4$ liefert 3,5-Dinitro-2-äthoxybenzoesäure, $C_9H_8O_7N_2$, F. 132,5°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2013—17. Oxford, Queens Coll.) OSTERTAG.

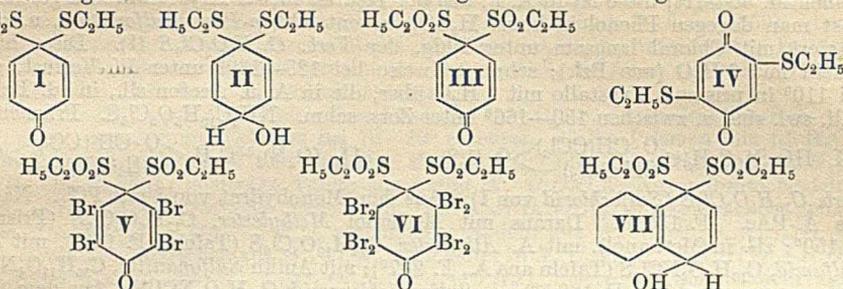
Walter Qvist, *Über das Chlorieren von Kreosol*. Durch Chlorieren von Kreosol ergab sich das 2,5,6-Trichlorkreosol I, dessen Konst. aus der Resistenz der Cl-Atome gegen alkoh. KOH folgt. Bei weiterer Chlorierung geht I unter Entmethylierung in das 1-Methyl-pentachlor-3,4-diketo-tetrahydro-benzol über, in dem die Lage der Doppelbindung u. der beiden neu eingetretenen Cl-Atome noch unbestimmt ist.

Versuche mit **G. Wiik**. 2,5,6-Trichlorkreosol, $C_8H_7O_2Cl_3$ (I). Einleiten von Cl_2 im Dunkeln oder bei schwachem Tageslicht bei 20—25° in ein Gemisch von Kreosol (DE HAEN, Kp. 217—222°) u. Eg. bis zur Krystallisation. Waschen mit Eg. Ausbeute 60%, aus Holzteerkreosol 71%. F. aus Bzn. 130—131°. Kann im Gegensatz zum Kreosol in alkoh. Lsg. wegen Steigerung der sauren Eigg. infolge Eintrittes der Cl-Atome, mit Lauge u. Phenolphthalein titriert werden. — 1-Methyl-pentachlor-3,4-diketo-tetrahydro-benzol, $C_7H_5O_2Cl_5 + 2H_2O$. Einw. von Cl_2 im Dunkeln oder besser direkten Sonnenlicht bei 100° auf eine Lsg. von I in Eg. Extraktion mit Ä. u. Krystallisation des Ä.-Rückstandes aus Bzl., F. 87—89° (gegen 90° nach ZINCKE, BERGMANN u. FRANCKE, LIEBIGS Ann. 296. 159 [1897]). Mit konz. HNO_3 in Eg. Rotfärbung infolge Bldg. von 3,5,6-Trichlor-4-methyl-benzochinon-1,2. Verliert im Exsiccator über H_2SO_4 allmählich unter Übergang in ein gelbes Öl das Krystallwasser. — 2,5,6-Trichlor-3,4-dioxy-1-methylbenzol (*Trichlor-homobrenzcatechin*), $C_7H_5O_2Cl_3$. Red. vorst. Verb. in Eg. mit $SnCl_2$ nach ZINCKE, BERGMANN u. FRANCKE (l. c.). Krystallisation der mit konz. HCl erhaltenen Ausscheidung aus Bzl., F. 179—180°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1847—50. Abo, Akad.) HERZOG.

Andor Récsi, *Chinondisulfone*. (Vgl. S. 561.) Vf. konnte entgegen POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 803 [1902]. 37. 502 [1904]) eine Carbonylgruppe des 1,4-Benzo- u. 1,4-Naphthochinons mit Äthylmercaptan in Ggw. wasserentziehender Mittel (H_2SO_4 u. HCl) in Eg. kondensieren, wobei W. das ölige *Benzochinon-* bzw. *Benzochinol-mercaptol* (I bzw. II) — die sichere Entscheidung zwischen beiden Verb. konnte nicht getroffen werden — resp. 1,4-Naphthochinon-mercaptol abscheidet, welche Verb. bei Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach essigsaurer Lsg. in die entsprechenden Disulfone übergehen. *Benzochinondisulfon* (1,1-Bis-äthansulfonyl-cyclohexadien-2,5-on-4), $C_{10}H_{14}O_2S_2$ (III). Schwarzeviolette Nadeln aus Ä., dann aus 80%ig. A. (5-mal), F. 84°. Ll. mit rotbrauner Farbe in Chlf., Ä., Bzl., Aceton, Essigester, konz. HNO_3 (keine Veränderung), konz. H_2SO_4 (grün) u. h. KOH (rosa). Geht durch Red. in ein farbloses, an der Luft sich rasch

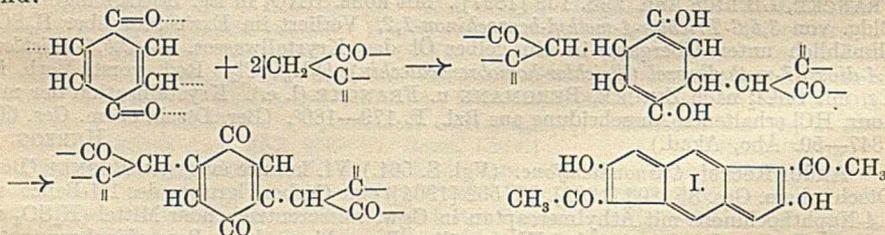


wieder oxydierendes Öl über. Gibt kein Oxim, Semicarbazon u. Phenylhydrazon; Phenylhydrazin wirkt nur reduzierend. Neben III entsteht *Di-äthylthio-chinon* (IV) (vgl. POSNER, LIEBIGS Ann. 336. 85 [1904]; Journ. prakt. Chem. [2] 80. 77 [1909]), das in einer roten u. gelben Modifikation auftritt. Die Konst. von III ergab sich aus folgenden Beobachtungen: Die durch Red. mit HJ abgeschiedene J-Menge stimmt nur auf



einen Chinonsauerstoff; die Besetzung der Stellen 2, 3, 5, 6 durch Alkylthiogruppen ist unmöglich, da an diesen Stellen keine Oxydation zum Sulfon erfolgt u. diese Stellen bei Bromierung vom Halogen eingenommen werden. Denn es ergibt Br in der Kälte *Bromanil-disulfon* (*1,1-Bisäthansulfonyl-2,3,5,6-tetrabrom-cyclohexadien-2,5-on-4*), $C_{10}H_{10}O_5Br_4S_2$ (V), goldgelbe Blättchen aus A. oder Eg., F. 268° (Capillare), l. noch in Essigester, Chlf. u. h. Toluol, in der Wärme hingegen *Bromanil-disulfon-tetrabromid* (*1,1-Bis-äthansulfonyl-2,2,3,3,5,5,6,6-octobrom-cyclohexanon-4*), $C_{10}H_{10}O_5Br_8S_2$ (VI), gelbe Blättchen aus Eg., F. (Capillare) 276° nach Sinterung bei 230°. Da die Diäthylsulfon-gruppe kein Br aufnehmen kann, muß dieses im Kern sitzen, weshalb die 2 Diäthylsulfon-gruppen sich in 1,1-Stellung befinden müssen. — *1,4-Naphthochinon-disulfon*, $C_{14}H_{10}O_5S_2$ (nach III). Trennung von dem nebenbei entstehenden, schwerer l. *2-Äthylthio-1,4-naphthochinon*, $C_{16}H_{10}O_5S_2$, gelbe Nadelchen aus Aceton, F. 142°, durch wiederholtes Umlösen aus Ä.-Bzn. Das Chinondisulfon bildet schwarz-violette Nadeln aus A., F. 86°. L. in den meisten organ. Solventien u. konz. HNO_3 (ohne Veränderung), sowie konz. H_2SO_4 (violett im durch-, braun im auffallenden Licht). Durch Red. in Eg.-Bzn. entsteht vermutlich *1-Hydroxy-4,4-bis-äthansulfonyl-1,4-dihydronaphthalin*, $C_{14}H_{18}O_5S_2$ (VII), weiße Stäbchen aus Bzn., F. 91°, ll. noch in Chlf., Ä., Essigester u. h. A. Wird an der Luft in wss.-alkoh. Lsg. wieder zum Chinondisulfon oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1836—40. Brünn, Tschech. Techn. Hochsch.) HERZOG.

Mircea V. Ionescu, *Einwirkung von Substanzen mit aktiver Methylengruppe auf Chinone*. (Vgl. S. 1274 u. frühere Arbeiten.) Zu den Verb. mit unsymm. heterogenen konjugierten Systemen, welche Substanzen mit akt. CH_2 -Gruppe addieren können (vgl. Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 18; C. 1927. I. 600), gehören auch die *Chinone*. Daher sollte z. B. Benzochinon mit einer akt. CH_2 -Verb. nach folgendem Schema reagieren, indem das zuerst gebildete Hydrochinonderiv. wieder zum Chinonderiv. reoxydiert wird:



Tatsächlich kondensiert sich Benzochinon mit Acetylaceton zu *Diacetyldioxyindacen*, $C_{18}H_{12}O_4$ (I.), wobei allerdings noch beiderseitiger Ringschluß unter Austritt von 2 H_2O erfolgt. Lsg. der Komponenten (berechnete Mengen) in Pyridin (starke Selbsterhitzung) 2 Tage stehen lassen, ausgefallenes Prod. mit k., dann sd. A. waschen. Tiefgrün, kristallin., F. über 300°, meist wl., ll. in w. Pyridin u. Nitroblz. mit amethystvioletter Farbe u. Fluorescenz. Auf Zusatz von A. u. 20%ig. KOH Umschlag in grün, darauf Ausscheidung des K.-Salzes in grünen Flocken. — Andere akt. CH_2 -Verbb. reagieren

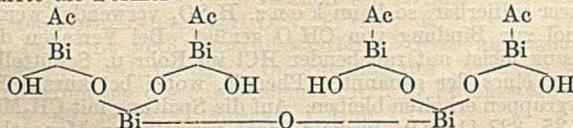
mit Benzochinon in ähnlicher Weise. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1094—96. Cluj, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

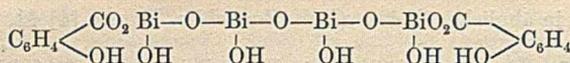
I. Postowski, *Über eine Möglichkeit, Krystallviolett aus Oxalylchlorid und Dimethylanilin darzustellen*. Man vermengt 1 Tl. AlCl_3 mit 10 Tln. Dimethylanilin u. setzt 7 Tle. Oxalylchlorid unter Kühlung mit k. W. hinzu. Die blaue erstarre M. wird mit Soda behandelt usw. Ca. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ Dimethylanilin wird zurückgewonnen; auf das verbrauchte Dimethylanilin bezogene Ausbeute des Krystallvioletts betrug 92—95%. — Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß das Oxalylchlorid durch AlCl_3 (oder FeCl_3 , ZnCl_2) in die asymm. Form $\text{O} : \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CCl}_2$ umgewandelt wird, die sich dann

analog dem Oxalsäureanhydrid in CO u. COCl_2 spaltet. Phosgen in statu nascenti erzeugt mit Dimethylanilin das MICHLERSCHE Keton. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoij Promyshlennostij] 4. 552—53. Uraler Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

Paul Godfrin, *Über einige Wismutsalicylate und -citrate*. Vf. erhielt ein *neutrales Wismutsalicylat*, $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch Eingießen einer Lsg. von 3,75 g Na-Salicylat + H_2O , 2 g Glycerin in 6 g W. in die Lsg. von 3 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 g Glycerin in 2 g W., sorgfältiges Verreiben im Mörser u. Zusatz von 15 g gesätt. Salicylsäurelsg. (2:1000) u. 7 g W. Nach 2—8-tägigem Stehen bei 15—25° wird die völlig kristallisierte M. abfiltriert u. mit gesätt. Salicylsäurelsg. gewaschen. Über 25° scheinen sich Krystalle mit $\frac{1}{2}$ H_2O zu bilden. Bei 100—110° Schwärzung. Wird durch k. W. nur sehr langsam zerlegt, schneller durch sd. W. Die entstehende Verb. hat etwa dieselbe Zus. wie die mit A. erhaltene (s. u.). Das von CAUSSE (Bull. Soc. chim. France [3] 6. 842 [1891]) erhaltene Salz scheint demnach kein Neutralsalz gewesen zu sein. — *Natrium-Wismut-Doppelsalicylat* ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3\text{Bi}_2$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, H_2O . Darst. wie oben unter Ersatz der zuletzt zugefügten Salicylsäurelsg. durch die Lsg. von 26 g Na-Salicylat in 40 g W. Die Krystallisation kann ca. 1 Monat dauern. Von den dicken Krystallen werden amorphe Reste durch Waschen mit Alkalisalicylatlsg. (1:5), dann mit reinem W. entfernt. Trocknen über H_2SO_4 . Grünlichweiße Krystalle mit silbernen Reflexen. Das W. wird erst bei 160° restlos abgegeben. Bei 170—175° Zers. Kaltes W. greift äußerst langsam an, mit h. W. entsteht ein Bismuthylsalicylat. — *Saures Bismuthylsalicylat*, ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{BiOH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (bzw. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{BiO}$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), Lsg. von 2,25 g Na-Salicylat u. 6,3 ccm n. NaOH-Lsg. in 3 g Glycerin in die Lsg. von 3 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ u. 3 g Glycerin in 3 g W. eingießen, verreiben u. mit 15 g W. versetzen. Nach ca. 10 Tagen dürfen nur parallelepipedonähnliche Krystalle vorliegen, die mit 1/1000 g. Salicylsäurelsg. gewaschen werden. Das Krystallwasser wird gegen 100° abgegeben. Bei 220° noch nicht zers. — *Bismuthylsalicylat*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{BiO}$, aus vorst. Doppelsalz durch wiederholte je 2-std. Behandlung mit erneuertem W. bei 40—45°. Lockeres krystallin., perlmutterglänzendes Pulver, das bei 60—65° beständig ist. Durch k. u. sd. W. kaum angegriffen. Prakt. ist Darst. nach GOLDMANN (aus $\text{Bi}[\text{OH}]_3$ u. Salicylsäure). Die Vorschrift des Codex liefert kein einheitliches Prod. — *Basische Wismutsalicylate*. Der von THIBAUT (Diss. Paris 1901) erhaltenen Verb. ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3\text{Bi}_2\text{O}_3$ oder ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_3\text{Bi}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) teilt Vf. die Formel ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3\text{Bi}_4\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu. Eine Verb. ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_6\text{Bi}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhielt er in großen Nadeln nach mehrmonatiger Einw. (Schütteln) überschüssiger alkoh. Salicylsäurelsg. auf krystallisiertes Bi_2O_3 . — Die aus dem neutralen Salicylat (s. o.) u. Ä. (tägliches Schütteln mit dem 50-fachen Gew. Ä.; während zweier Monate bei wöchentlicher Erneuerung des Ä.) entstehende bas. Verb. ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{BiO})_4 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dürfte die Formel



besitzen. Graugelbes Pulver. — Wird das neutrale Salicylat mit dem 50—60-fachen Gewicht 90%ig. A. einige Min. gekocht, der A. dann abgossen, durch frischen sd. A. versetzt usf., bis der A. nicht mehr trübe ist u. auf dem Filter bis zum fast völligen Verschwinden der FeCl_3 -Rk. mit sd. A. gewaschen, so resultiert eine bas. Verb. ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{BiO})_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die auch durch mehrmonatige Einw. von A. in der Kälte (Wechsel des A. alle 10 Tage) erhalten werden kann. Auch durch Kochen mit W. (mehrere Std., alle $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. wechseln) wird dasselbe, aber ganz wenig stärker bas. Salz erhalten. Vf. gibt ihm folgende Struktur:



Die Zus. dieses Salzes entspricht der des von JAILLET (Journ. Pharm. Chim. [5] 9. 115) erhaltenen. — *Neutrales Wismutcitrat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi-4 H}_2\text{O}$, durch Eingießen der Lsg. von 4,60 g Na-Citrat + 11 H_2O u. 5 g Glycerin in 15 g W. in die Lsg. von 4,85 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ u. 5 g Glycerin in 5 g W. Nach dem Verreiben wird die Lsg. von 6 g Citronensäure in 10 g W. zugesetzt. Nach 2 Tagen wird dekantiert, mit 10 $^{\circ}$ / $_{10}$ Citronensäurelsg. u. dann W. gewaschen u. zwischen Filtrierpapier getrocknet. Mattweiße Krystalle (mâcles sphériques, mit charakterist. Einbeulung (dépression) lichtbeständig, „ausblühend“. Bei 100 $^{\circ}$ werden 3 H_2O abgegeben, das 4. erst sehr langsam gegen 120 $^{\circ}$. Bei 170 $^{\circ}$ beginnende Zers. — *Saures Bismuthylcitrat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn an Stelle der zuletzt zugesetzten 6 g Citronensäure nur 2–3 g genommen werden. Gewaschen wird nur mit W. Das bei 105 $^{\circ}$ getrocknete Salz enthielt 1 H_2O , das gegen 120 $^{\circ}$ sehr langsam abgegeben wird. Blendendweiße Krystalle, die an der Luft schnell matt werden. Am Licht vergilben sie rasch. Das verwitterte Salz enthält noch 11 H_2O , von denen bei 105–110 $^{\circ}$ 10 Moll. abgegeben werden. (Journ. Pharm. Chim. [8] 6. 49–62.)

HARMS.

Frederick S. Beattie und Carl Toepfer, *Untersuchung einiger Derivate des Orthokresotinsäureanilids*. II. (I. vgl. Amer. Dyestuff Reporter 15. 745; C. 1927. I. 717.) In Forts. ihrer Arbeit über Kupplungsrrk. des Anilids der o-Kresotinsäure mit Amino-verb. besprechen Vff. die Schwierigkeiten, die bei der Isolierung der Kupplungsprod. auftreten u. stellen noch folgende Verb. dar. Mit 2-Amino-5-bromtoluol gibt o-Kresotinsäureanilid eine olivbraune Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$, F. 142–143 $^{\circ}$; mit 4-Amino-3-bromtoluol eine ockergelbe Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$, F. 168–170 $^{\circ}$; mit 4-Chlor-2-nitroanilin eine dunkelockerfarbene Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$, F. 105–106 $^{\circ}$; mit 2-Amino-4-chloranisol eine hellgelbe Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$, F. 224–225 $^{\circ}$; mit Anthranilsäure eine granatrote Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, F. 119–120 $^{\circ}$ u. Zers.; mit m-Aminobenzoesäure eine rotorangene Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, F. 225–226 $^{\circ}$ u. Zers.; mit p-Aminobenzoesäure eine ziegelrote Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, F. 222–223 $^{\circ}$ u. Zers.; mit Pikaminsäure eine dunkelbraune Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_5$; mit Aminokresotinsäure u. Aminosalcylsäure wurden dunkelbraune Lsgg. erhalten, aus denen aber kein festes Prod. isoliert werden konnte; mit Dehydrothio-p-toluidin eine dunkelockerfarbene Verb. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$; F. über 250 $^{\circ}$; mit Primulinbase eine dunkelrote Verb. mit F. über 250 $^{\circ}$; mit Dehydrothio-m-xylidin eine dunkelrote Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$, F. über 250 $^{\circ}$, u. mit Isodehydrothio-m-xylidin eine dunkelrote Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$, F. über 250 $^{\circ}$. (Amer. Dyestuff Reporter 16. 401–04.)

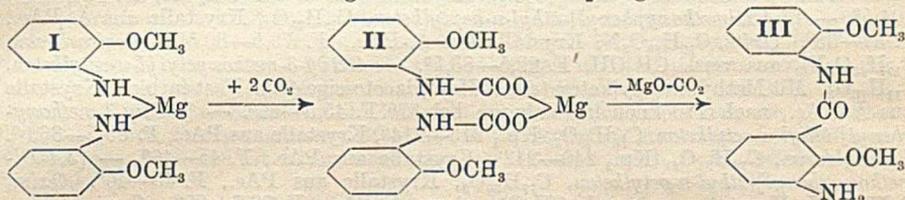
BRAUNS.

Ernst Späth und Herbert Quietinsky, *Die Aufspaltung der Methylendioxygruppe*. (Vgl. SPÄTH u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 2267; C. 1926. I. 1203.) In Anlehnung an TOLLENS, WEBER u. CLOWES (LIEBIGS Ann. 299. 316 [1898]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2841 [1899]) wurde ein kombiniertes Verf. unter Verwendung von Säuren u. solchen Phenolen (Phloroglucin, Resorcin, Phenol) ausgearbeitet, die den CH_2O schneller abfangen, als das bei der Spaltung entstehende Phenol. Die Erprobung dieser Methode bei der Piperonylsäure (I), dem Dihydrosafrol (II) u. Brenzcatechin-methylen-äther (III) ergab folgendes: Bei Methylenäthern von Phenolbasen gelingt die Spaltung zumeist glatt mit verd. H_2SO_4 (1,39) bei 100 $^{\circ}$ in Ggw. von Phloroglucin oder Resorcin. Sind die Methylenäther u. die ihnen zugrundeliegenden Phenole nur schwer sulfierbar, so kann konz. H_2SO_4 verwendet werden, wobei mitunter auch Phenol zur Bindung von CH_2O genügt. Bei Versagen dieser Methoden gelingt die Spaltung meist mit rauchender HCl im Rohr u. Schüttelbombenofen bei 100–130 $^{\circ}$ in Ggw. eines der genannten Phenole, wobei bei kurzer Einw. sogar anwesende Methoxygruppen erhalten bleiben. Auf die Spaltung mit CH_3MgJ (vgl. SPÄTH, Monatsh. Chem. 35. 327 [1914]), die zum leicht verseifbaren Monoäthyläther des betreffenden Dioxybenzoles führt, wird hingewiesen (1-n-Propyl-3,4-dioxybenzol (IV) aus Dihydrosafrol). — Spaltung der Piperonylsäure (I). Mit konz. H_2SO_4 neben überwiegend dunklem Kondensationsprod. nur 2 $^{\circ}$ / $_{10}$ Protocatechusäure aus dem sublimierten Ä.-Extrakt der Wasserfällung. — Mit konz. H_2SO_4 u. Resorcin (2 Stdn.) bzw. Phloroglucin (5,5 Stdn.) bzw. Phenol (1,75 Stdn.) 89, bzw. 64, bzw. 84 $^{\circ}$ / $_{10}$ Protocatechusäure, F. 202–203 $^{\circ}$ (Vac.). — Die Spaltung mit einem hälftigen Gemisch von Eg. u. HCl (1,19) bzw. verd. H_2SO_4 (1,39) bei Ggw. von Phloroglucin bei 100 $^{\circ}$ gelingt nur schlecht, wegen geringer Löslichkeit von I in diesen Agentien. — Spaltung des

Dihydro-safrols (II). Darst. durch Hydrierung von Safrol in A. mit Pd-Tierkohle u. Dampfdest., Kp.₁₅ 112°, wird von Na-Äthylat bei 175° oder wss.-alkoh. KOH bei 200° kaum angegriffen, von konz. H₂SO₄ völlig verharzt. — Konz. H₂SO₄ in Ggw. von Phenol wirkt sulfierend auf die gebildete Verb. IV. — Mit HCl u. Phloroglucin im offenen Gefäß bei 112° auch nach langem Kochen nur wenig der Verb. IV, C₉H₁₂O₂, F. 58—59°, die durch Hydrierung von Eugenol mit Pd-Tierkohle u. Behandlung des Dihydro-eugenols mit HJ synthetisiert wurde (F. 60°). — Auch Kochen mit H₂SO₄ (1,39) u. Phloroglucin (10 Stdn.) ergab nur 30% an IV. — Weit besser gelingt die Spaltung mit HCl (1,19) bei Ggw. von Resorcin (112°) im Einschlußrohr (1,5 Stdn.). Reinigung des aus dem wss. Auszug erhaltenen Ä.-Extraktes über das Pb-Salz u. Dest. bei 2 mm, F. 58—59°, Ausbeute 70%, oder mit CH₃MgJ (130°). Ausschüttelung des mit verd. HCl zers. Prod. mit Ä., Verseifung des Ä.-Rückstandes mit h. HJ (1,70), Reinigung über das Pb-Salz u. Dest. bei 2 mm, F. 58—59°, Ausbeute 84%. — Spaltung des Brenzcatechin-methylenäthers (III). Darst. nach GOSH (Journ. chem. Soc., London 107. 1597 [1915]). Durch Kochen (10 Stdn.) mit überschüssiger verd. HCl unter Rückfluß wird vorwiegend ein swl. Kondensationsprod. neben nur 3% Brenzcatechin erhalten. — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phloroglucin ergibt sich Brenzcatechin (F. aus Bzl. 101—102°) in 34%ig., bei Spaltung mit rauchender HCl im Rohr bei 125° in Ggw. von Resorcin (Aufarbeitung wie beim entsprechenden Vers. mit II u. Dest. bei 10 mm) in 58%ig. Ausbeute. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1882—90. Wien, Univ.)

HERZOG.

A. Terentjew und A. Rubinstein, *Die Kerncarboxylierung von aromatischen Aminen*. Erwärmt man aktiviertes Magnesiumpulver (S. 679) mit o-Anisidin auf Siedetemp., so resultiert *Magnesium-o-anisidid* (I), welches mit CO₂ das entsprechende *Carbaminat* (II) gibt, das durch Säuren unter CO₂-Abspaltung in o-Anisidin übergeführt wird. Erwärmt man aber mit einem Überschuß an Anisidin, so entsteht das *o-Anisidid der 2-Methoxy-3-aminobenzoessäure* (III), das von Säuren nicht mehr angegriffen wird. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Anisidin u. 2-Methoxy-3-aminobenzoessäure. — Mit Jod aktiviertes Magnesiumpulver wird zu sd. Anisidin hinzugefügt, nach beendeter Rk. die M. auf 150° abgekühlt u. trockne CO₂ eingeleitet. Der resultierende



Nd. von *N-o-anisylcarbamidsäure* Mg wurde nicht isoliert, sondern die Temp. nach vollendeter CO₂-Absorption auf 250—270° gesteigert. Nach 2—4-std. Erhitzen unter ständigem CO₂-Durchleiten wurde das Reaktionsprod. in HCl gelöst u. zur Lsg. ein Überschuß an Na-Acetat hinzugefügt. Es resultiert das *o-Anisidid der 2-Methoxy-3-aminobenzoessäure* (III), C₁₅H₁₆O₃N₂, Blättchen (aus h. W.), F. 178°. L. in Säuren, in h. W., A., Ä., h. Bzl. Wss. Lsgg. werden an der Luft dunkel gefärbt. FeCl₃ gibt Rotfärbung. Beim Kochen mit verd. Ameisensäure resultiert das *Formylderiv.*, (CH₃O)²C₆H₄·NH·CO·C₆H₃(OCH₃)²(NH·CHO)³, C₁₆H₁₆O₄N₂, Krystalle (aus W.), F. 133° Beständiger als das Anisidid. — Beim Kochen von III mit NaOH entsteht *o-Anisidin* u. *2-Methoxy-3-aminobenzoessäure*, C₈H₉O₃N, F. 153°. L. in verd. Säuren u. Laugen, h. W., A., Ä., Bzl. Mit FeCl₃ Rotviolett färbung. Red. ammoniakal. AgNO₃-Lsg., gibt mit Cu-Acetat ein swl. Cu-Salz. Die Stellung des Carboxyls wurde durch Desamidierung u. Überführung des entstandenen Prod. in Phthalsäure festgestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1879—82. Moskau, I. Univ.)

BEREND.

Hiroshi Nomura und Shunji Tsurumi, *Synthese des 4-Oxy-3-methoxystyryl-n-butylketons*. Dieses schon von NOMURA u. HOTA (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 14. 137; C. 1925. II. 1744) beschriebene Keton wurde jetzt wie folgt dargestellt: 15,2 g Vanillin, 10 g Methyl-n-butylketon u. 30 g 50%ig. KOH in 150 g A. 6 Stdn. kochen, A. entfernen, nach Zusatz von W. ausäthern, wss. Lsg. ansäuern, Prod. in Ä. aufnehmen, Vanillin mit Bisulfit entfernen. *4-Oxy-3-methoxystyryl-n-butylketon*, C₁₄H₁₈O₃, bildet gelbe Krystalle mit 1 H₂O aus verd. CH₃OH, zwischen 66 u. 100° schm., wird im Vakuumexsiccator wasserfrei, dann F. 39—40°. Verglichen mit dem ent-

sprechenden n-Propyl- u. n-Pentylketon (FF. 82,5—83,5 u. 50—50,5°), scheint der F. zu tief zu liegen. Aber auch das mit Na-Amalgam erhaltene *Dihydroderiv.*, F. 47,5—48°, ist ident. mit dem l. c. beschriebenen, so daß an der Reinheit der Verb. nicht zu zweifeln ist. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16. 563—64.) LINDENBAUM.

Hiroshi Nomura und Shunji Tsurumi, *Synthese der Homologen des Zingerons*. II. (I. vgl. NOMURA u. HÔTTA, Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 14. 131; C. 1925. II. 1744.) In Fortsetzung der früheren Unters. (vgl. auch MURAI, Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 14. 145; C. 1925. II. 1746) wurden die [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-alkylketone u. einige Derivv. derselben mit Alkyl = Hexyl bis Nonyl synthetisiert mit der gleichzeitigen Absicht, die Konst. des Dihydroshogaols zu bestimmen (vgl. nachst. Ref.). Die Darst. der 4-Oxy-3-methoxystyryl-n-alkylketone wurde verbessert (vgl. auch vorst. Ref.). Die gesätt. Ketone sind in Löslichkeit u. beißendem Geschmack dem Zingeron ähnlich. Mit Ausnahme der n-Butylverb. (vorst. Ref.) fallen die FF. der ungesätt. Ketone regelmäßig bis zur n-Heptylverb. Die FF. der benzoilylierten gesätt. Ketone fallen bis zur n-Octylverb. Bei den [3,4-Dimethoxyphenyl]-äthyl-n-alkylketoximen schm. immer die Verb. mit geradzahligem Alkyl höher als die folgende mit ungeradzahligem Alkyl.

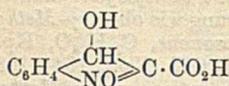
Versuche. 4-Oxy-3-methoxystyryl-n-hexylketon, $C_{16}H_{22}O_3$. Aus Vanillin, n-Hexylketon u. 50%ig. KOH in A. wie im vorst. Ref. Kp.₂ 213—217°, gelbliche Krystalle aus Ä.-Pae., F. 48—49°. — [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-hexylketon, $C_{16}H_{24}O_3$. Aus vorigem mit Na-Amalgam in W. Gelbliches Öl, Kp.₃ 193—194°. Benzoylderiv., $C_{23}H_{28}O_4$, Krystalle aus absol. A., F. 74—75°. — [3,4-Dimethoxyphenyl]-äthyl-n-hexylketon, $C_{17}H_{26}O_3$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Krystalle aus Ä.-Pae., F. 32,7 bis 33,7°. Oxim, $C_{17}H_{27}O_3N$, Krystalle aus CH_3OH , F. 88—89°. Semicarbazon, $C_{18}H_{29}O_3N_3$, Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 97,5—99°. — 4-Oxy-3-methoxystyryl-n-heptylketon, $C_{17}H_{24}O_3$. Mit Methyl-n-heptylketon. Gelbliche Krystalle aus Ä.-Pae., dann verd. CH_3OH , F. 42—43° nach längerem Verweilen im Exsiccator. — [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-heptylketon, $C_{17}H_{26}O_3$, Kp._{5,5} 206,5°, Krystalle aus Ä.-Pae., F. 30—31°. — Benzoylderiv., $C_{24}H_{30}O_4$, am besten in Pyridin dargestellt, Krystalle, F. 63—64°. Semicarbazon, $C_{25}H_{33}O_3N_3$, Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 103,5 bis 104,5°. — [3,4-Dimethoxyphenyl]-äthyl-n-heptylketon, $C_{18}H_{28}O_3$, Krystalle aus Ä.-Pae., F. 34—35°. Oxim, $C_{18}H_{29}O_3N$, Krystalle aus Ä.-Pae., F. 79,5—80,5°. Semicarbazon, $C_{19}H_{31}O_3N_3$, aus verd. CH_3OH , F. 82,5—83,5°. — 4-Oxy-3-methoxystyryl-n-octylketon, $C_{18}H_{26}O_3$. Mit Methyl-n-octylketon (aus n-Heptylacetessigester). Fast farblose Krystalle aus Ä.-Pae., nach Trocknen im Vakuum bei 37° F. 45,5—46°. — [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-octylketon, $C_{18}H_{28}O_3$, Kp.₄ 213—214°, Krystalle aus Pae., F. 35,5—36,5°. Benzoylderiv., $C_{25}H_{32}O_4$, Kp.₂ 240—242°, Krystalle aus Pae., F. 45—46°. — [3,4-Dimethoxyphenyl]-äthyl-n-octylketon, $C_{19}H_{30}O_3$, Krystalle aus Pae., F. 45—46°. Oxim, $C_{19}H_{31}O_3N$, Krystalle aus verd. CH_3OH , dann Ä.-Pae., F. 79,5—80°. Semicarbazon, $C_{20}H_{33}O_3N_3$, Krystalle aus absol. A., F. 86—87,5°. — 4-Oxy-3-methoxystyryl-n-nonylketon, $C_{19}H_{28}O_3$. Mit Methyl-n-nonylketon. Krystalle mit 1 H_2O aus verd. CH_3OH , zwischen 68 u. 100° schm., direkt wasserfrei aus Ä.-Pae., F. 55,5—56,5°. — [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-nonylketon, $C_{19}H_{30}O_3$, Kp.₃ 217—220°, Krystalle aus Pae., F. 42,5—43,5°. Benzoylderiv., $C_{26}H_{34}O_4$, Krystalle aus Pae., F. 51—52°. — [3,4-Dimethoxyphenyl]-äthyl-n-nonylketon, $C_{20}H_{32}O_3$, Krystalle aus Ä.-Pae., F. 33,5—35°. Oxim, $C_{20}H_{33}O_3N$, Krystalle aus Pae., F. 73,5—74,5°. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16. 565—79.) LINDENBAUM.

Hiroshi Nomura und Shunji Tsurumi, *Die scharfen Prinzipien des Inguers*. III. *Die Konstitution des Shogaols*. Im wesentlichen schon nach Proceed. Imp. Acad., Tokyo referiert (C. 1927. I. 726). [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-octenylketon liefert, in Ä. (+ Pt) hydriert, [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-octylketon, $C_{18}H_{28}O_3$, F. 35—36°, ident. mit der im vorst. Ref. beschriebenen Verb. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16. 581—88.) LINDENBAUM.

Hiroshi Nomura und Shunji Tsurumi, *Die scharfen Prinzipien des Inguers*. IV. *Synthese des Shogaols*. Im wesentlichen schon nach Proceed. Imp. Acad., Tokyo referiert (S. 809). [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-heptylketon liefert, in Ä. (+ Pt) hydriert, [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n-heptylketon, F. 30—31°. Benzoylderiv., F. 63 bis 64°. Beide Verb. sind ident. mit den im vorvorst. Ref. beschriebenen. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16. 589—92. Sendai, Univ.) LINDENBAUM.

Ioan Tanasescu, *Über eine Synthese der o-Nitrozimtsäure und das photochemische Verhalten dieser Säure*. (Vgl. Bull. Soc. chim. France [4] 39. 1718; C. 1927. I. 1299.)

o-Nitrozimtsäure erhält man mit ca. 95% Ausbeute wie folgt: 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd, 15 g Acetanhydrid u. 5 g Na-Acetat unter Rückfluß u. Schutz vor Feuchtigkeit 16 Stdn. auf 190° erhitzen, mit konz. Sodaslg. kochen, Filtrat mit HCl fällen. Einmal aus A., F. 240°. — Belichtet man eine Lsg. der Säure in irgendeinem organ. Lösungsm. oder auch eine wss. Lsg. des Na-Salzes, so tritt sehr schnell intensive Rotfärbung ein, u. die Farbe verändert sich auch bei wochenlanger Belichtung nicht weiter. Die Lsgg. hinterlassen die meiste Säure unverändert u. außerdem etwas rote, viscose, nicht kristallisierende M. Die Menge der letzteren ist nach einigen Stdn. bereits ebenso groß wie nach mehreren Wochen, wahrscheinlich weil die rote Farbe der Lsg. die Wrkg. der grünen bis ultravioletten Strahlen verhindert. Man erhält das photochem. Prod. in größerer Ausbeute, wenn man die Säure fein pulvert u. in dünner Schicht unter häufigem Mischen ca. 1 Monat an der Sonne belichtet. Man extrahiert mit k. Ä. u. behandelt den Ä.-Rückstand mit k. A., in welchem *o*-Nitrozimtsäure swl. ist. Nach Wiederholung resultiert eine intensiv rote, viscose M., welche in einigen Tagen zu einem glasigen, brüchigen Prod. erhärtet.



F. 120° nach Erweichen. Stimmt auf $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, ist also isomer mit *o*-Nitrozimtsäure u. dürfte wohl *Oxyisatogensäure* (nebenst.) sein. [Muß wohl *Hydroisatogensäure* heißen. D. Ref.] Denn die Substanz ist ausgesprochen sauer, l. in Alkalien u. zers. sich beim Erhitzen über den F. unter CO_2 -Verlust. H_2SO_4 -Lsg. braun, bei Eingießen in W. nach einiger Zeit ziegelroter Nd. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1074—77. Cluj, Univ.)

LINDENBAUM.

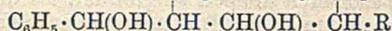
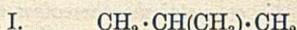
Germaine Cauquil, *Über die Viscosität und die geometrische Stereoisomerie*. Es stand zu erwarten, daß die Viscosität von *trans*-Isomeren doppelt so groß ist, als die von *cis*-Isomeren. Zur Prüfung wurden die Viscositäten (bei 25°) von folgenden Substanzen gemessen: *o*-Methylcyclopentanol (*cis*-: 0,08259; *trans*-: 0,09397), *o*-Methylcyclohexanol (0,1006; 0,2779), 2-Cyclohexylcyclohexanol-1 (0,28 507; 0,34 725), 2,5-Dimethylcyclohexanol-1 (0,04 284; 0,09 673); 2,4-Dimethylcyclohexanon-1 (0,01 534; 0,02 568). Die Erwartung wird erfüllt bei den Methylderiv., aber nicht bei dem Cyclohexylderiv., wo die Seitenkette ebenso groß ist, wie der Grundring. Die Erscheinung steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit von *trans*- u. *cis*-Isomeren verschieden ist (vgl. VAVON, Bull. Soc. chim. France [4] 39. 666; C. 1926. II. 199). Geringer ist die Differenz zwischen den Viscositäten von *trans*- (0,0057 bei 20°) u. *cis*-Dichloräthylen (0,0049 bei 20°). Da die Unters. von ungesätt. Säuren in fl. Zustände oft unmöglich ist, wurde die Viscosität alkoh. Lsgg. von *Fumar*-, *Malein*-, *Mesacon*- u. *Citraconsäure* gemessen. Die Differenz zwischen den Isomeren ist kaum wahrnehmbar. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1248—50.)

BIKERMAN.

R. Cornubert und H. Le Bihan, *Kondensation der Cyclohexanone mit aromatischen Aldehyden. Verlauf der Alkylierung der Cyclohexanone*. (Vgl. HALLER u. CORNUBERT, Bull. Soc. chim. France [4] 41. 367; C. 1927. I. 2996, u. frühere Arbeiten, ferner CORNUBERT u. BORREL, Compt. rend. Acad. Sciences 183. 294; C. 1926. II. 1638.) Es hatte sich l. c. gezeigt, daß sich nicht alle cycl. Ketone der Typen $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR}-$ u. $-\text{CHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR}-$ mit Benzaldehyd unter der Wrkg. von HCl zu *Tetrahydropyronderiv.* kondensieren. Vff. haben daher untersucht, wie diese Rk. bei *Cyclohexanon*en beeinflußt wird, wenn sich in α höhere Radikale als CH_3 u. C_2H_5 befinden. So liefert γ -Methyl- α -*n*-propylcyclohexanon kein Tetrahydropyron, wohl aber γ -Methyl- α -*n*-propyl- α' -benzylcyclohexanon ein solches. 2 weitere Tetrahydropyrone wurden wie folgt erhalten: α - u. γ -Methylcyclohexanon wurden allyliert, die erhaltenen α -Methylallyl- u. γ -Methyl- α -diallylcyclohexanone zu den *n*-Propylverb. hydriert u. letztere mit Benzaldehyd kondensiert. Beide Verb. liefern Tetrahydropyrone, obwohl nur geringe Mengen, da auch hier die Substitution hauptsächlich unsymm. verläuft. Allerdings wird das Resultat durch die Natur des Allylhalogenids beeinflußt. Bei Verwendung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ enthalten die Ketongemische 20—25%, bei Verwendung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ oder $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ dagegen nur ca. 12% α, α' -Deriv. — Bei den γ -Methyl- α -diallylcyclohexanonen wurde noch folgende Beobachtung gemacht: Ein kleiner Teil entgeht immer der Kondensation mit Benzaldehyd. Dieses zurückgewonnene Keton erweist sich, von neuem mit Benzaldehyd behandelt, als bedeutend reicher an α, α' -Isomerem (bei Verwendung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ bis zu 65%) als das Ausgangsketon.

Versuche. α -Methylallylcyclohexanone. Darst. vgl. CORNUBERT (Ann. chim. [9] 16. 141; C. 1921. III. 1159). Während $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ in der Kälte nicht reagiert (10 Stdn.

kochen), beginnt die Rk. bei C_3H_5Br u. besonders C_3H_5J schon in der Kälte (3 Stdn. kochen). Ausbeuten: Mit C_3H_5Cl 33%, mit C_3H_5Br 35%, mit C_3H_5J nur 16% wegen starker Bldg. höchst viscoser Prodd. Kp.₁₉ 99–100°. — Hydrierung teils mit Ni, teils mit Pt. — Kondensation der hydrierten Ketone mit Benzaldehyd + HCl-Gas bei -15° u. weitere Verarbeitung wie früher. Erhalten: 1. Als Hauptprod. α' -Benzyliden- α -methyl-*n*-propylcyclohexanon, $C_{17}H_{22}O$, Kp.₂₅ 203°, Krystalle, F. 25°. 2. Tetrahydro-*pyranderiv.* des α,α' -Methyl-*n*-propylcyclohexanons, $C_{24}H_{28}O_2$, Krystalle, F. 136–137° (korr.). Krystallisiert ohne Krystallbz. — Allylierung des γ -Methylcyclohexanons vgl. l. c. Die verschiedenen Allylhalogenide verhalten sich wie oben. Rohprod. zur Entfernung von unverändertem Ausgangsketon 5 Min. mit Bisulfit auf der Maschine schütteln, dann fraktionieren. γ -Methyl- α -allylcyclohexanon, Kp.₁₆ 105–106° (korr.); Ausbeuten: Mit C_3H_5Cl 35%, mit C_3H_5Br 16%. γ -Methyl- α -diallylcyclohexanone, Kp.₂₁ 131°; Semicarbazon, $C_{14}H_{23}ON_3$, F. 203° (korr.). — Hydrierung wie oben. γ -Methyl- α -*n*-propylcyclohexanon vgl. l. c. γ -Methyl- α -di-*n*-propylcyclohexanone, $C_{13}H_{24}O$, Kp.₂₀ 129–129,5° (korr.), D.₁₆⁴ 0,8925, $n_D^{16} = 1,4600$. Oxim, $C_{13}H_{25}ON$, Kp.₂₆ 164–168°, F. 70°. Semicarbazon, $C_{14}H_{27}ON_3$, F. 190° (korr.). — Kondensation von γ -Methyl- α -*n*-propylcyclohexanon mit Benzaldehyd: 1. Mittels HCl. Isolierte gelbe, schwach viscosa Fl. von Kp.₁₆ 194–196° stimmt auf das Benzylidenderiv., $C_{17}H_{22}O$, liefert aber nicht das unten beschriebene Semicarbazon, sondern statt dessen sehr wenig einer Substanz von F. 162–163° mit 15,8% N. — 2. Mittels $NaOCH_3$ -Lsg. (Raumtemp., 24 Stdn.). Fraktionierung liefert ein Prod. von Kp.₁₇ 197–199°, welches teilweise krystallisiert. Die Krystalle, aus A., F. 150°, besitzen Formel $C_{17}H_{24}O_2$ u. wahrscheinlich die Konst. I. (R = $n-C_3H_7$). Sie geben ein Diacetylderiv., $C_{21}H_{30}O_4$, Krystalle aus Pae., F. 86°. Der fl. gebliebene Hauptanteil ist α' -Benzyliden- γ -methyl- α -*n*-propylcyclohexanon,



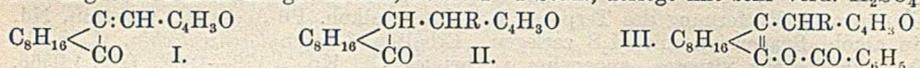
$C_{17}H_{22}O$, gelb, Kp.₁₆ 197–199° (nicht ganz rein); Semicarbazon, $C_{18}H_{25}ON_3$, F. 161°. — γ -Methyl- α -allylcyclohexanon liefert mit Benzaldehyd in $NaOCH_3$ -Lsg.: 1. Sehr wenig Krystalle, F. 135°, zl. in k., ll. in h. A., von der Formel $C_{17}H_{24}O_2$, also wahrscheinlich I. (R = Allyl). 2. Reichlich α' -Benzyliden- γ -methyl- α -allylcyclohexanon, $C_{17}H_{20}O$, gelbe Fl., Kp.₁₇ 202–203° (nicht ganz rein). Semicarbazon, $C_{18}H_{23}ON_3$, F. 141°. — Die γ -Methyl- α -di-*n*-propylcyclohexanone liefern mit Benzaldehyd + HCl: 1. Als Hauptprod. α' -Benzyliden- γ -methyl- α -di-*n*-propylcyclohexanon, $C_{20}H_{28}O$, hellgelbe, ziemlich viscosa Fl., Kp.₁₆ 215–216°. 2. Wenig Tetrahydro-*pyranderiv.* des γ -Methyl- α -di-*n*-propylcyclohexanons, $C_{27}H_{34}O_2$, Krystalle aus A., F. 145° (korr.), swl. in k., wl. in sd. A., ll. in Bzl. — γ -Methyl- α -*n*-propyl- α' -benzylcyclohexanon, $C_{17}H_{24}O$. Durch Hydrierung von α' -Benzyliden- γ -methyl- α -*n*-propylcyclohexanon in A. (+ Ni). Kp.₁₄ 189,5° (nicht ganz rein). Oxim oder Semicarbazon nicht erhältlich. — Tetrahydro-*pyranderiv.*, $C_{31}H_{34}O_2$. Mit Benzaldehyd + HCl. Kp.₂₀ 270°, Krystalle aus A., F. 172° (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1077–87. Nancy, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

Sin-iti-Kawai, *Synthese der Homologen des Urushiols*. II. (I. vgl. Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 3. 263; C. 1926. I. 3144.) Um eine dem Urushiol näher stehende Substanz zu erhalten, hat Vf. das 3-Geranylbrencatechin, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$, synthetisiert, u. zwar nach dem neuen Verf. von CLAISEN (LIEBIGS Ann. 442. 210; C. 1925. I. 2447), für welches das Geranylchlorid mit der Gruppe $CH_2Cl \cdot CH : C <$ gut geeignet sein mußte. Denn obwohl dieses Chlorid auch aus Linalool erhalten wird, kann es nach den Erfahrungen an Vinylalkylcarbinolen (vgl. BOUIS, Compt. rend. Acad. Sciences 183. 133; C. 1926. II. 1257, u. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 2347; C. 1927. I. 73), zu welchen auch Linalool gehört, nicht zweifelhaft sein, daß das Chlorid in seiner Konst. dem Geraniol entspricht. Das Verf. wurde zunächst am Phenolnatrium ausprobiert, wobei *o*-Geranylphenol u. als Nebenprod. Phenylgeranyläther entstanden, u. dann auf Brencatechinatrium übertragen. Neben 3-Geranylbrencatechin bildet sich auch hier etwas Brencatechinmonogeranyläther. — Während *o*-Geranylphenol u. Brencatechinmonogeranyläther die Haut nicht reizen u. nach Zusatz oxydierend wirkender Katalysatoren nicht erhärten, besitzt 3-Geranylbrencatechin beide Eigg. in hohem Maße, woraus folgt, daß die charakterist. Eigg. des Urushiols erst bei 2 *o*-ständigen OH-Gruppen im Mol. auftreten.

Versuche. Phenol mit Na in h. Toluol umsetzen, nach Zusatz der berechneten Menge Geranylchlorid (aus Geraniol u. $SOCl_2$ in Pyridin) 9 Stdn. auf 150–160° erhitzen, mit PÄe. verd., mit wss., dann CLAISENScher Lauge ausziehen, letzteren Extrakt

$C_{15}H_{20}O_2$ (I.). Gemisch von 80 ccm Menthon ($[\alpha]_D^{17} = +3^\circ 20'$) u. 70 ccm Furfurol in Lsg. von 8 g Na in 350 ccm A. gießen, am folgenden Tag bis zum Verschwinden des Menthongeruchs erhitzen, in W. gießen, ausäthern usw. Ausbeute 98 g. Dicke hellgelbe Fl., $Kp_{12} 181^\circ$, $n_D^{15} = 1,5649$, $[\alpha]_D^{15} = -190^\circ 51'$ in Bzl. An der Luft Braunfärbung. — Mit $RMgX$ reagiert I. wie Benzylidenmenthon (Compt. rend. Acad. Sciences 154. 437), d. h. unter Bldg. von *Alkylfurylmenthomethanen* (II.). Man läßt I. in die äth. Lsg. von 2 Moll. $RMgX$ fließen, kocht 1—2 Stdn., zerlegt mit sehr verd. H_2SO_4



usw. Gibt man, anstatt zu zerlegen, Benzoylchlorid zu, so erhält man nicht wie beim Benzylidenmenthon die Benzoylderivv. III., sondern nur sekundäre Prodd., u. a. eine unbekannte Verb. von F. 124—125° u. der ungfähren Zus. $C_6H_{12}O_2$. — *Methylfurylmenthomethan*, $C_{16}H_{24}O_2$, gelbe Fl., $Kp_9 149$ — 150° , $n_D^{15} = 1,4986$, $[\alpha]_D^{15} = -190^\circ 7'$ in Bzl. — *Athylfurylmenthomethan*, $C_{17}H_{26}O_2$, $Kp_{12} 165^\circ$, $n_D^{15} = 1,4941$, opt.-inakt. — *n-Propylfurylmenthomethan*, $C_{18}H_{28}O_2$, $Kp_9 164^\circ$, $n_D^{15} = 1,4929$, opt.-inakt. — *Isopropylfurylmenthomethan*, $C_{18}H_{28}O_2$, $Kp_9 162^\circ$, $n_D^{15} = 1,4938$, $[\alpha]_D^{15} = +49^\circ 58'$ in Bzl. — *n-Butylfurylmenthomethan*, $C_{19}H_{30}O_2$, sehr dicke gelbe Fl., $Kp_{10} 174^\circ$, $n_D^{15} = 1,4905$, $[\alpha]_D^{15} = +13^\circ 22'$ in Bzl. — *Isobutylfurylmenthomethan*, $C_{19}H_{30}O_2$, $Kp_{10} 169$ bis 170° , $n_D^{15} = 1,4911$, $[\alpha]_D^{15} = +19^\circ 33'$ in Bzl. — *Isoamylfurylmenthomethan*, $C_{20}H_{32}O_2$, $Kp_{10} 181^\circ$, $n_D^{15} = 1,4915$, $[\alpha]_D^{15} = +21^\circ 46'$ in Bzl. — *Phenylfurylmenthomethan*, $C_{21}H_{26}O_2$, harzige Fl., $Kp_{10} 218^\circ$, Nadeln aus A., F. 93,5— 94° , $n_D^{19} = 1,5415$, $[\alpha]_D^{18.5} = +22^\circ 45'$ in Bzl. — Während p-Toluyldenmenthon NH_2OH addiert (vgl. SAMDAHL, Journ. Pharm. Chim. [8] 1. 148; C. 1925. I. 1864), liefert I. mit NH_2OH, HCl u. $NaHCO_3$ in A. (2 Tage Raumtemp., 2 Stdn. kochen) eine unbekannte Verb. $C_{11}H_{20}O_2N$, Nadeln aus A., F. 139— 140° . I. erleidet demnach tiefgreifende Zers. — Vf. ist der Ansicht, daß die beschriebenen Verbb. II. einheitliche Substanzen u. nicht Gemische von Stereoisomeren sind, weil auch WOLFF (l. c.) bei den kristallisierten Alkylfurylcamphomethanen keine Stereoisomeren erhalten hat. Die Furylderivv. des Camphers u. Menthons verhalten sich also in dieser Hinsicht anders als die Benzyllderivv. Bzgl. des Drehungsvermögens der Menthonderivv. läßt sich eine Regel nicht aufstellen. (Journ. Pharm. Chim. [8] 6. 193—203.)

LINDENBAUM.

E. Boedtker, Mitteilung über α, α -Difurfurylidencyclohexanon. Diese schon von WOLFF (Zitat im vorst. Ref.) beschriebene Verb. hat Vf. wie folgt dargestellt: Gemisch von 50 g Cyclohexanon u. 115 g Furfurol in Lsg. von 10 g Na in 350 ccm A. gießen (sehr heftige Rk.!). Ausbeute fast quantitativ. Gelbe Prismen aus A., F. 145° . Mit konz. H_2SO_4 lebhaft violette, mit etwas verd. H_2SO_4 fuchsinrote Färbung. (Journ. Pharm. Chim. [8] 6. 204. Oslo, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

F. Kehrman, Kurze Bemerkung zur Abhandlung von R. Wizinger: Über Tetraphenyläthan-Farbstoffe. Vf. hält gegenüber WIZINGER (S. 563) für die von diesem Autor beschriebenen Farbsalze des Tetraphenyläthans an der chinoiden Formulierung mit bas. (ionogenen) N bzw. O fest, während WIZINGER sie als nicht chinoide Dicarboniumsalze formuliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1913—14. Lausanne, Univ.)

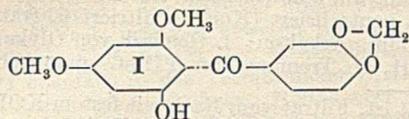
HERZOG.

S. Kaplansky, Über die Elektroreduktion von Ketoximen und Aldoximen der aromatischen Reihe. Es wird in Anlehnung an das Verf. der Elektrored. von TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2209 [1900]) gearbeitet. (Fläche der Pb-Kathoden 20 qcm, Anodenfl. $50\%_{ig}$, H_2SO_4 , Stromstärke 4 Amp. Regulierung der Temp. mit Eis-NaCl auf 30— 35° .) — Red. von *Benzophenoxim* in alkoh. Mittel (4 Stdn.) führte nach Einleiten von trockener HCl zu salzsaurem *Benzhydrilamin*, $C_{15}H_{14}NCl$, Ausbeute $70\%_{ig}$. — *Acetophenoxim* ergibt nach 6,5 Stdn. in $58\%_{ig}$. Ausbeute salzsaures α -Phenyläthylamin, $C_8H_{12}NCl$. — *Dibenzylketoxim* ergibt nach 7 Stdn. in $42\%_{ig}$. Ausbeute *Dibenzylcarbinaminhydrochlorid*, $C_{15}H_{18}NCl$. — *Benzaldoxim* liefert nach 2 Stdn. in $67,4\%_{ig}$. Ausbeute *Benzylamin*, identifiziert durch das Hydrochlorid, $C_7H_{10}NCl$; im Rückstand der Dest. wahrscheinlich etwas *Dibenzylamin*. — Aus *Vanillinoxim* erhält man nach ca. 2 Stdn. in $63\%_{ig}$. Ausbeute salzsaures *Vanillylamin*, $C_8H_{12}NO_2Cl$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1842—43. Moskau, Univ.)

HERZOG.

Tomokichi Tasaki, Über die Absorptionsspektren der natürlichen Benzophenonderivate. Vf. untersucht spektrochem. natürliche Benzophenonderivv. mit Phloroglucinkern, die alle in fast gleicher Weise absorbieren. In einer $1/10\ 000$ -molaren alkoh. Lsg. weisen sie ein breites Band auf, dessen Maximum bei der Frequenz 3250 liegt.

Die Substitution der 2. Phenylgruppe übt dabei keinen Einfluß aus. Untersucht wurden: *Hydrocotoin* (MERCK), *Methylhydrocotoin*, Darst. durch Methylierung von Hydrocotoin mit Dimethylsulfat, farblose Nadeln aus A., F. 110—111°; *Maclurin* (MERCK), Vork. im techn. Gelbholz neben Morin. — *Protocotoin* (MERCK), hellgelbe Nadeln, F. 139—140°. Nach G. CIAMICIAN u. P. SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges.



25. 1126 [1892]) kommen 3 Formeln für die Substanz in Frage. Zur Feststellung der Lage der OH-Gruppe wurde mit Essigsäureanhydrid u. H₂O-freiem Natriumacetat bei 120° 6 Stdn. erhitzt, Bldg. von *Acetylprotocotoin*, farblose Prismen vom F. 100—101°. Es absorbiert analog *2,4,3',4'-Tetraoxybenzophenon* u. hat 2 Bänder mit dem Maximum bei 3050 u. 3500. Daraus ergibt sich Protocotoin als *2,4-Dimethoxy-6-oxy-3',4'-methylendioxybenzophenon* mit der Strukturformel I. — *Methylprotocotoin* aus Protocotoin mit Dimethylsulfat, farblose Nadeln aus A., F. 133—134°. (Acta phytochim. 2. 199—205. Tokyo, Univ.) MICHEEL.

Heinrich Wieland und José Cerezo, *Über die vermeintliche Isomerie des 9-Methylfluorenols*. (Vgl. WIELAND u. KRAUSE, LIEBIGS Ann. 443. 132; C. 1925. II. 560.) Die l. c. als „stereoisomeres 9-Methylfluorenol“ beschriebene Verb. von F. 84° ist auf dem angegebenen Wege äußerst schwer erhältlich. Ihre weitere Unters. wurde erst möglich, als **Keizo Nakamura** fand, daß sie auch aus dem 9-Methylfluorenol von F. 175° gewonnen werden kann, wenn man dieses erst mit Acetanhydrid u. dann mit A. behandelt. Es war nun höchst auffallend, daß sich in der Verb. weder durch Acylierung noch nach dem Verf. von ZEREWITINOW ein OH nachweisen ließ. Ebenso blieben alle Ketonrkk. aus. Schließlich ergab sich, daß auch die früheren Analysen unrichtig waren, daß somit eine Isomerie überhaupt nicht vorliegt. Die Verb. wurde dann bald als *9-Methylfluorenoläthyläther* erkannt. — Was nun die Bldg. der Verb. bei der Grignardierung des Fluorenons betrifft, so entstand sie einmal in größerer Menge, als das Rk.-Gemisch vor der Zers. längere Zeit stehen blieb, dann das Rohprod. in A. gel. u. wochenlanger Krystallisation überlassen wurde. Weder 9-Methylfluorenol noch das vielleicht als Zwischenprod. in Betracht zu ziehende Diphenylenäthylen (l. c.) reagieren mit A., während sich *O-Acetyl-9-methylfluorenol* mit A. auffallend leicht zum Äthyläther umsetzt. Bei der Krystallisation des rohen Grignardierungsprod. aus A. scheinen daher ebenso wie bei der Bldg. des Äthyläthers aus 9-Methyl-9-chlorfluoren nach DAUFRESNE schwer erkennbare katalyt. Einflüsse vorzuliegen.

Versuche. *9-Methylfluorenoläthyläther*, C₁₆H₁₆O. 1. 9-Methylfluorenol mit Acetanhydrid 4 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, Acetanhydrid im Vakuum abdest., Rückstand mit absol. A. 6 Stdn. kochen, A. abdest., Prod. mit Ä., dann PAe. behandeln, wodurch ein unl. amorphes Prod. entfernt wird, schließlich aus wenig A. umkrystallisieren. Ausbeute höchstens 25%. 2. Glatt durch mehrstd. Kochen des unten beschriebenen Acetylderiv. mit A. 3. Aus 9-Methyl-9-chlorfluoren (l. c.) mit k. NaOC₂H₅-Lsg. (15 Stdn.). Nadeln, F. 84°. — *O-Benzoyl-9-methylfluorenol*, C₂₁H₁₆O₂. Aus 9-Methylfluorenol u. C₆H₅COCl in sd. Pyridin. Krystalle aus A., F. 173°, wl. in A. Wird von A. auch bei längerem Kochen nicht angegriffen, dagegen von sd. Eg. schnell in Diphenylenäthylen u. Benzoesäure gespalten. — *O-Acetyl-9-methylfluorenol*, C₁₆H₁₄O₂. Ebenso mit Acetanhydrid in Pyridin (Wasserbad). Prismen aus Ä., F. unscharf 75°. Zers. sich schon im Vakuumexsiccator, sofort beim Erhitzen über den F. in Essigsäure u. Diphenylenäthylen. (LIEBIGS Ann. 457. 249—55. München, Akad. d. Wiss.) LB.

E. Fourneau und I. Ribas, *Kondensation der Äthylenoxyde mit Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator*. II. (I. vgl. Bull. Soc. chim. France [4] 39. 1584; C. 1927. I. 896.) (Vgl. dazu auch BLANCHARD, Bull. Soc. chim. France [4] 39. 1263; C. 1926. II. 3032, u. F. P. 610282; C. 1926. II. 3005.) Vff. haben *Äthylenoxyd*, *Epichlorhydrin* u. *asymm. Methyläthyläthylenoxyd* mit *Glykolchlorhydrin* kondensiert, einmal um den Verlauf dieser Kondensationen zu erfahren, sodann um *Aminoalkohole* mit *Ätherfunktion* zu gewinnen, welche in der aliphat. Reihe noch nicht bekannt sind. Dies ist Vff. auch gelungen. Die *Acylderivv.* dieser Aminoalkohole sind ausgesprochene Lokalanästhetika, weil sich in ihnen die Ester- u. Aminfunktion an 2 durch ein O-Atom getrennt verschiedenen C-Atomen befinden.

Versuche. Die Kondensation von Äthylenoxyd mit Glykolchlorhydrin verläuft recht komplex, weil das primäre Kondensationsprod. von je 1 Mol. der Komponenten sich erstens teilweise cyclisiert u. zweitens trotz überschüssigen Glykolchlor-

hydrins mit weiteren Moll. Äthylenoxyd reagiert unter Bldg. höherer Chlorhydrine. Man leitet gasförmiges, trockenes Äthylenoxyd (dargestellt nach BURDICK, E. P. 236379; C. 1926. I. 490) in gekühltes trockenes Glykolphorhydrin u. verd. mit letzterem bis zum molekularen Verhältnis 1:2,5. Das Gemisch wird tropfenweise mit konz. H_2SO_4 (3 ccm auf 1 g-Mol. Äthylenoxyd) versetzt, event. am aufsteigenden, mit Eis gefüllten Kühler, nach Abkühlen mit konz. K_2CO_3 -Lsg. neutralisiert (Kongo), filtriert u. fraktioniert, bis 120° unter at-Druck, dann im Vakuum. Erhalten: 1. Gemisch von Glykolphorhydrin u. *1,4-Dioxan*, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O$. Trennung durch Dest. unmöglich.

Daher mit NaOH schütteln, bis alles Cl entfernt ist, Filtrat vom NaCl mit festem KOH sättigen, ausäthern. Ausbeute an *1,4-Dioxan*, Kp. 102° , 24—30%. 2. Fraktion von Kp.₁₈ 100° . Ist annähernd reines *Diäthylenglykolchlorhydrin*, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Ausbeute 30—35%. 3. Fraktion von Kp.₁₈ 130 — 140° . Besteht hauptsächlich aus *Triäthylenglykolchlorhydrin*, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Ausbeute 20—25%. 4. 5—10% höhere Kondensationsprod. — *1-[β-Oxyäthoxy]-2-dimethylaminoäthan*, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus dem Diäthylenglykolchlorhydrin u. 3 Moll. $NH(CH_3)_2$ in Bzl. (Rohr, 120° , 8 Stdn.). Ausbeute 75%. Kp.₁₅ 95° , schwach ammoniakal. riechend, sll. *Hydrochlorid*, *Sulfat* u. *Nitrat* sehr hygroskop. *Pikrat*, langsam krystallisierend, aus Essigester, ll. in W., A. *Pikrolonat*, aus Essigester, F. 110° , ll. in W., A. — *Hydrochlorid des Benzoylderiv.*, $C_{13}H_{20}O_3NCl$. Mit C_6H_5COCl in Bzl. Sehr hygroskop. Nadeln aus absol. A. Wss. Lsg. lackmusneutral. Auf der Zunge anästhesierende Wrkg. Freie Base ist wl. in W., sehr leicht verseifbar. — *Hydrochlorid des Cinnamoylderiv.*, $C_{15}H_{22}O_3NCl$, dem vorigen sehr ähnlich. Anästhesierende Wrkg. stärker. — *Hydrochlorid des m-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{13}H_{19}O_5N_2Cl$, Nadeln aus A. + Ä., F. 142° , nicht hygroskop., ll. in W., etwas weniger in A., swl. in Bzl. — *Hydrochlorid des m-Aminobenzoylderiv.* Aus vorigem mit $SnCl_2$. Durchscheinende, nicht krystallisierende, sehr hygroskop. M. Wirkt auf der Zunge stärker anästhesierend als Novocain. — *Dimethylaminotriäthylalkohol* $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus dem Triäthylenglykolchlorhydrin u. $NH(CH_3)_2$ wie oben. Ausbeute gut. Kp.₁₅ 135° . Base u. Salze den obigen ähnlich. *Pikrat*, aus Essigester, F. 45° . *Pikrolonat*, aus Essigester, F. 74 — 75° . — *Hydrochlorid des Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{24}O_4NCl$, schwer krystallisierend, hygroskop., weniger anästhesierend als obiges. — *Hydrochlorid des m-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{15}H_{23}O_6N_2Cl$, aus A.-Ä., F. 83 — 84° .

Epichlorhydrin u. Glykolchlorhydrin können theoret. die Verb. $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ u. $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot CH_2(OH)$ liefern. Die Eig. des erhaltenen Prod. stimmen jedoch besser mit der 1. Formel überein, denn es liefert kein saures Phthalat, wie von einem primären Alkohol zu erwarten wäre, u. gibt schon mit k. 2-n. KOH einen Nd. von KCl, charakterist. für α -Chlorhydrine. Gemisch von 1 g Mol. Epichlorhydrin, 2 g-Moll. Glykolchlorhydrin u. 4 ccm konz. H_2SO_4 8—10 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, nach Zusatz von 12 g $BaCO_3$ im Vakuum dest. *Verb.* $C_5H_{10}O_2Cl_2$ zeigt Kp.₁₈ 123 — 125° , wl. in W. Ausbeute 70%. — *1-[β-Oxy-γ-dimethylaminopropyl-oxy]-2-dimethylaminoäthan*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus vorigem u. 6 Moll. $NH(CH_3)_2$ in 20%ig. Bzl.-Lsg. wie oben. Ausbeute 80—90%. Kp.₁₅ ca. 120° , stark riechend, sll. *Dihydrochlorid*, $C_9H_{24}O_2N_2Cl_2$, Krystalle aus absol. A., F. 210° . *Pikrat* ölig, swl. in W., A. *Benzoylderiv.*, Krystalle, sehr hygroskop., nicht anästhesierend. — Asymm. Methyläthyläthylenoxyd (Darst. verbessert) liefert mit Glykolchlorhydrin in Ggw. von H_2SO_4 hauptsächlich *2-Methylbutanal-(I)*, $C_5H_8 \cdot CH(CH_3)CHO$, Kp. 90° , u. ein Prod. von Kp.₁₈ 75° , angenehm riechend, vielleicht das entsprechende Dioxanderiv. Daher wurden die Komponenten, u. zwar wieder im Verhältnis 1:2,5 Moll., ohne H_2SO_4 4—8 Tage auf 100° (nachts auf 550°) erhitzt, dann fraktioniert. 1 g-Mol. Oxyd lieferte 55 g eines Prod. von Kp.₁₈ 115 — 120° , vielleicht ein Gemisch der Verb. $(C_2H_5)(CH_3)C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ u. $(C_2H_5)(CH_3)C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot CH_2(OH)$, aber wahrscheinlich hauptsächlich erstere. — *1-[β-Oxy-β-methyl-n-butyl-oxy]-2-dimethylaminoäthan*, $(C_2H_5)(CH_3)C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus vorigem u. $NH(CH_3)_2$. Ausbeute 60%. Kp.₂₀ 115° , ll. *Hydrochlorid*, sehr hygroskop. Krystalle. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 75° . — *Hydrochlorid des Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{26}O_3NCl$, durchscheinende M. aus A. + Ä. Stärker anästhesierend als obige Verb. — *Hydrochlorid des Cinnamoylderiv.*, $C_{18}H_{28}O_3NCl$, dem vorigen ähnlich, auch stark anästhesierend. — *Hydrochlorid des m-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{16}H_{25}O_5N_2Cl$, Nadeln aus A., F. 96° . — Das *m-Aminobenzoylderiv.* ist sehr hygroskop., wirkt schwach anästhesierend. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1046—56. Paris, Inst. PASTEUR.) LINDENBAUM.

Emil Fromm, Paul Fantl und Ephraim Leibsohn, Diphenylthiophene. Von den theoret. möglichen 4 Diphenylthiophenen sind 3 bekannt: α, α' -Diphenylthiophen (I) von F. 153°, β, β' -Diphenylthiophen von F. 114°, deren Konstst. infolge durchsichtiger Synthesen feststehen, u. eine Verb. von F. 119 bzw. 124° (II), welche BAUMANN u. FROMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 891 [1895]) neben I aus Zimtsäure u. S erhalten u. als α, β' -Diphenylthiophen angesehen haben. Nun will aber STEINKOPF (LIEBIGS Ann. 424. 30; C. 1921. III. 1236) aus I u. II ident. HgCl-Derivv. erhalten haben u. erklärt diese beiden Verb. für strukturident. u. vielleicht stereoisomere α, α' -Diphenylthiophene. Zur Klärung dieser Frage haben Vf., nachdem Verss. zur Synthese der α, β' -Verb. erfolglos gewesen waren, mehrere Derivv. beider Verb. dargestellt. Mit Br in Chlf. liefern I u. II verschiedene Tetrabromderivv. Br ohne Lösungsm. führt I ebenfalls in das Tetrabromderivv., II größtenteils in Spaltprod. mit hohem S-Geh. über. — Von w. konz. HNO₃ wird I glatt nitriert (viel Tri-, wenig Dinitroderivv.), II dagegen tiefgreifend zers. — Gegen Red.-Mittel sind beide Verb. beständig. — Mit CH₃COCl u. AlCl₃ geben I u. II verschiedene Monomethylketone. — II bildet ein Charakterist. Pikrat, I dagegen kein solches. — Nach diesen Befunden, aus denen die Nichtidentität beider Verb. folgt, wurden die Angaben von STEINKOPF nachgeprüft u. festgestellt, daß nur II das von STEINKOPF beschriebene HgCl-Derivv., I dagegen kein solches liefert. Auch mit Hg-Acetat reagiert nur II. Zerlegt man das HgCl-Derivv. mit HCl u. H₂S in h. A., so erhält man II zurück. — STEINKOPF hat zweifellos ein mit wenig II verunreinigtes I in Händen gehabt, dessen Reindarst. in der Tat schwierig ist. Die von BAUMANN u. FROMM für II vermutete Konst. ist richtig.

Versuche. α, α' -Diphenylthiophen, C₁₆H₁₂S (I). Zimtsäure mit S auf nicht über 235° erhitzen, mit A., dann Aceton ausziehen, mehrfach aus A. umkrystallisieren, mit Ä. schütteln, ungel. Teil nach öfterem Umkrystallisieren aus A. u. Aceton in wenig Eg. lösen, mit etwas Perhydrol erwärmen. Ausbeute 5–8 g aus 100 g Zimtsäure. F. 153°. Mit Isatin in konz. H₂SO₄ saftgrüne Färbung. — α, β' -Diphenylthiophen, C₁₆H₁₂S (II). Aus obiger Ä.-Lsg. nach Kochen mit Bleioxydnatron. Aus A., F. 119 bis 124°. Isatinrk. wie vorst. Ausbeute 2–4 g. — Tetrabrom- α, α' -diphenylthiophen, C₁₆H₈Br₄S, aus Eg., F. 203°. — Tetrabrom- α, β' -diphenylthiophen, C₁₆H₈Br₄S, Nadeln aus Eg., F. 150°. — Mit Br ohne Lösungsm. gibt II als Hauptprod. eine Substanz von F. 245°, nur in CS₂ l. — Trinitro- α, α' -diphenylthiophen, C₁₆H₉O₆N₃S, gelbe Nadeln aus Eg. oder Nitroblz. + A., F. 243°. — Dinitro- α, α' -diphenylthiophen, C₁₆H₁₀O₄N₂S. Aus der Eg.-Mutterlauge des vorigen mit W. Gelbe Nadeln aus starker Essigsäure, F. 189°. — II gibt mit konz. HNO₃ unter starker NO₂-Entw. eine schwarze, meist unl. M. Daraus isoliert eine Substanz mit ca. 17% S, gelbe Nadeln aus Nitroblz. + A., F. 271°. — α, β' -Diphenylthiophenpikrat, C₁₆H₁₂S + 2 C₆H₃N₃. Darst. in k. A. Rubinrote Nadeln, F. 133–134°. Zerfällt in h. A. — α, α' -Diphenylthiophen- β -methylketon, C₁₈H₁₄OS. Aus I, CH₃COCl u. AlCl₃ in sd. CS₂. Gelbe Nadeln aus A., F. 214°. — α, β' -Diphenylthiophenmethylketon, C₁₈H₁₄OS, aus verd. A., F. 94°, leichter l. in A. als vorigee. — α, β' -Diphenylthiophenmercurichlorid, C₁₆H₁₁S·HgCl. Mit HgCl₂ u. Na-Acetat in W. oder A. F. 222°. — Mit Hg-Acetat in sd. Eg. (3 Stdn.) liefert II ein Prod. von F. 207–208° (aus Eg.), an der Luft zersetzlich, nach den Analysen Gemisch von C₁₆H₁₁S·Hg·OCOCH₃ u. (C₁₆H₁₁S)₂Hg. (LIEBIGS Ann. 457. 267–77. Wien, Univ.)

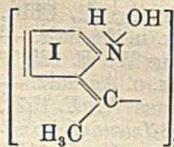
LINDENBAUM.

N. Naryschkin, Über die Einwirkung von Diacetyl auf Magnesylypyrrol. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 2897; C. 1927. I. 744.) Die Einw. einer äth. Lsg. von Diacetyl auf Pyrrylmagnesiumjodid in Stickstoffatmosphäre, schließliches Erwärmen auf 40–45° u. Zers. der gebildeten komplexen organ. Mg-Verb. liefert ein graubraunes Pulver, C₁₂H₁₆O₂N₂, dem Vf. die Struktur I zuschreibt. Sll. in Chlf., Pyridin, Aceton, Methyl- u. Äthylalkohol, wl. in Bzl. u. Ä., unl. in W. u. PAe. Bei Einw. von mineral. u. organ. Säuren bilden sich farbige Salze. Chlorid, blauschwarzes Pulver, ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, unl. in Bzl., Ä., PAe. Unbeständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1928 bis 1930. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.)

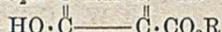
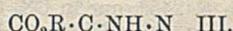
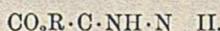
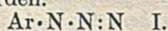
BEREND.

N. Putochin, Bemerkungen zu meiner Mitteilung: Über einige Umwandlungen des Isatin-N-carbonsäurediylesters. (Vgl. S. 933, siehe HELLER u. LAUTH, Journ. prakt. Chem. [2] 113. 225; C. 1926. II. 1146.) Die Mitteilung enthält experimentell nichts Neues. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2033.)

OHLE.



Alfred Bertho und Hans Nüssel, Über 4-Oxyppyrazole und deren Tautomerie. Zusammenfassende Betrachtungen (vgl. Original) zeigen, daß die in 3-, 4- oder 5-Stellung O enthaltenden Pyrazolderivv. bei geeigneter Substitution in Lsg. vielleicht in Form desmotroper Ketoenolgemische vorliegen können. Für die Unters. dieser Verhältnisse mußten die 4-Oxyppyrazol-5-carbonsäureester besonders geeignet sein, da sie die Gruppe CO·CH·CO bzw. CO·C:C(OH) enthalten. Entscheidend für ihre Wahl war auch folgende Überlegung: Diazoessigester einerseits u. Azide andererseits verhalten sich in gewissen Rkk. völlig analog. So kondensieren sie sich mit aliphat. Äthylen- u. Acetylenverb. zu Pyrazolin- u. Pyrazolderivv. einerseits, 1,2,3-Triazolinderivv. andererseits. Diese Analogie erstreckt sich auch auf Kondensationen mit aliphat. Verb., welche die Gruppen HO·C:CH— u. HN:C:CH— enthalten, wobei Oxy- u. Aminopyrazole bzw. -triazole entstehen. Während nun mit Aziden zahlreiche Kondensationen dieser Art von DIMROTH u. CURTIUS ausgeführt worden sind, ist über analoge Verss. mit Diazoessigester fast nichts bekannt geworden. Arylazole kondensieren sich mit Malonester zu 1-Aryl-5-oxytriazol-4-carbonsäureestern (I.), an welchen DIMROTH die Gleichgewichts- u. Umlagerungsverhältnisse studiert hat, mit Methylmalonester zu 1-Aryl-4-methyl-5-oxytriazol. Verhielt sich der Diazoessigester auch hier analog, so waren 4-Oxyppyrazol-3,5-dicarbonsäureester (II.) u. 3-Alkyl(Aryl)-4-oxyppyrazol-5-carbonsäureester (III.) zu erwarten. Dies trifft in der Tat zu. Als geeignetes Kondensationsmittel hat sich NaOC₂H₅ erwiesen. Verss. mit Methyl-, Äthyl- u. Butylmalonester waren allerdings erfolglos, da diese Ester zu leicht verseift werden. Aus demselben Grunde tritt auch beim Phenylmalonester die Kondensation nur in sehr untergeordnetem Maße ein. Bessere Resultate liefern Benzyl- u. besonders Isoamylmalonester. Zu bemerken ist, daß in diesen beiden Fällen nicht die Na-Salze der Ester, sondern sofort diese selbst erhalten werden, weil ein Teil des Äthylats durch Nebenrkk. verbraucht wird. — Verss., die Benzylverb. III. aus Diazoessigester u. Benzylacetessigester darzustellen, ergaben eine andere Verb. von F. 206° ohne Enolrk. Daraus mit 20%ig. HCl ein Prod. von F. 219°. — Mit Cyanessigester kondensiert sich Diazoessigester zu 4-Aminopyrazol-3,5-dicarbonsäureester. Dieser gibt ebenso wie die freie Säure u. 4-Aminopyrazol keine Isonitrilrk. Das NH₂ ist diazotierbar, kann aber nicht gegen OH ausgetauscht werden.



Versuche. 4-Oxyppyrazol-3,5-dicarbonsäureäthylester, C₉H₁₂O₅N₂ (nach II.). Gemisch von 11,4 g Diazoessigester u. 16 g Malonester unter starker Kühlung in Lsg. von 16 g Na in 350 ccm absol. A. tropfen lassen, nach 4 Stdn. 130 ccm W. zugeben, ausäthern, alkal. Fl. mit verd. H₂SO₄ ansäuern. Ausbeute 25%. Krystalle aus W. oder Lg., F. 151°, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, schwerer in W., Bzl., Lg. Gibt Enolrk. u. Ag-Salz. Bei über 137° Umlagerung in Nadeln u. Sublimation. Ein aus verd. HNO₃ umkrystallisiertes Ag-Salz stimmt ungefähr auf ein Salz der Dicarbonsäure, C₅O₅N₂Ag₂. — Dimethylester. Aus denselben Äthylestern mit NaOCH₃ bei 40° (Ausbeute 8%) oder aus vorigem mit NaOCH₃ bei 70° (3 Stdn.). In beiden Fällen erfolgt glatter Austausch von C₂H₅ gegen CH₃, während direkte Kondensation der Methylester sehr geringe Ausbeute liefert. F. 232°. — 4-Oxyppyrazol-3(5)-carbonsäure. Aus den Estern mit 20%ig. HCl bei 100°. F. 204°. — 3-Benzyl-4-oxyppyrazol-5-carbonsäureäthylester, C₁₃H₁₄O₅N₂ (nach III.). Wie oben mit Benzylmalonester bei 0°, nach Stehen über Nacht in Kältemischung Krystalle rasch absaugen. Ausbeute 170%. Rauten aus W. (Kohle), dann Eg., F. 169° unter Blaufärbung, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, wl. in W., Eg., Lg., langsam l. in k. verd. NaOH. Gibt Enolrk. u. Ag-Salz. — Freie Säure, C₁₁H₁₀O₅N₂. Lsg. des vorigen in 20%ig. HCl einengen. Aus W., F. 183,5° unter Aufschäumen, ll. in A., Aceton, Chlf., wl. in W., Bzl. Gibt Enolrk. u. Ag-Salz. — 3-Benzyl-4-oxyppyrazol, C₁₀H₁₀ON₂. Aus vorigem bei 190°. Nadelchen aus W., F. 157°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in W. Gibt schwache Enolrk. u. Ag-Salz. — 3-Isoamyl-4-oxyppyrazol-5-carbonsäureäthylester, C₁₁H₁₈O₅N₂. Ausbeute 42%. Nadeln aus W., F. 115°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in W., Ä. Gibt Enolrk. u. Ag-Salz. — Freie Säure, C₉H₁₄O₅N₂. Krystalle aus viel W., F. 186° unter Aufschäumen, ll. in A., Aceton, wl. in W., Bzl., Chlf. Gibt Enolrk. u. Ag-Salz. — 3-Isoamyl-4-oxyppyrazol, C₈H₁₄ON₂, Nadeln aus W., F. 85°, ll. in W., A., Chlf., Bzl., Aceton. Gibt Enolrk. u. Ag-Salz. — 3-Phenyl-4-oxyppyrazol-5-carbonsäureäthylester, C₁₂H₁₂O₅N₂, Kryställchen aus W., F. 162°, ll. in

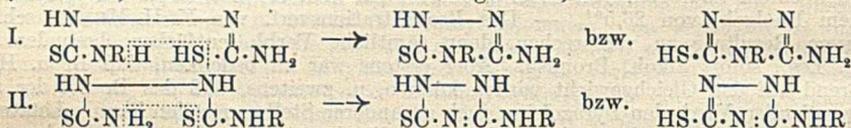
W., Ä. Gibt Enolrk. u. Ag-Salz. — *4-Aminopyrazol-3,5-dicarbonssäurediäthylester*, $C_9H_{13}O_4N_3$. Wie oben mit Cyanessigester. Ausbeute 12%. Nadelchen aus W., F. 144°, ll. in A., Essigester, verd. Säuren, schwerer in W., Alkalien, swl. in Ä., Lg. Gibt mit $AgNO_3$ flockigen Nd. Die diazotierte Lsg. gibt mit alkoh. α -Naphthollsg. bei schwachem Erwärmen roten, in W. u. NaOH l. Farbstoff, aus Eg., Zers. bei 210°. — *4-Aminopyrazol-3(5)-carbonsäure*, $C_4H_5O_2N_3$. Aus vorigem mit 10%ig. HCl (erst 70°, dann kurz kochen), mit Na-Acetat abstopfen. Schüppchen, F. 212,5° unter Aufschäumen, lackmussauer, ll. in A., wl. in W., Ä., Lg. Ag-Salz gallertig, Cu-Salz grün, wl. Gibt nach Diazotierung mit α -Naphthol dunkelroten Farbstoff (aus Eg.). — *4-Aminopyrazol*. Aus vorigem bei 220°. Pikrat, grünlichgelbe Nadelchen aus A., F. 195—196°.

Tautomerieverhältnisse. Sämtliche 4-Oxypyrazolderivv. geben Färbungen mit $FeCl_3$ (Tabelle im Original). Deren Intensität steigt in der Reihe Pyrazol—Ester—Säure, u. zwar vom Pyrazol zum Ester stärker als vom Ester zur Säure. Am intensivsten sind die Färbungen in W. u. nehmen ab in der Reihe A., CH_3OH , Aceton, Ä., Chlf., Bzl. Beim Erwärmen werden die Färbungen durchweg schwächer bis zum Verschwinden. — Das Jodidjodatverf. von GRÖGER versagt hier, weil die 4-Oxypyrazole zu schwach sauer sind u. daher keine oder nur schwache J-Abscheidung eintritt. Die Carbonsäuren scheiden wegen des CO_2H sofort stark J ab. Ein quantitativer Vers. mit *4-Oxypyrazol-3(5)-carbonsäure* ergab, daß im Laufe der Zeit stark J verbraucht wird. Der bei 22,5° schon nach 10 Sek. erreichte Maximalwert entsprach einem Säuregeh. von 126,5% oder, wenn man für das CO_2H 100% rechnet, einem Enolgeh. von 26,5%. — Das Bromtitrationsverf. von K. H. MEYER schien bessere Resultate zu versprechen, denn sämtliche Verbb. entfärben, besonders in wss. Lsg., sofort alkoh. Bromlsg. Aber erstens war zu bedenken, daß Br u. HBr störend auf das Gleichgewicht wirken können, u. zweitens, daß das Br bei der anzuwendenden Verd. den Pyrazolring auch an anderer Stelle angreifen kann. Letzteres scheint auch zuzutreffen. *4-Oxypyrazol-3,5-dicarbonssäureester* ergab nach dem indirekten Verf. in alkoh. Lsg. bei 22° einen Enolgeh. von ca. 3,5%, der mit steigender Temp. fiel, in wss. Lsg. nach dem direkten Verf. unbrauchbare Werte, nach dem indirekten Verf. gut übereinstimmende Werte von 91,7% Enol bei 23°. Danach würde der Ester in A. vorwiegend als Keton, in W. als Enol vorliegen, u. nach DIMROTH würde das Enol in W. löslicher sein als in A., das Keton umgekehrt. Für *4-Oxypyrazol-3(5)-carbonsäure* ergab sich bei 0° ein Enolgeh. von 226%, der mit steigender Temp. fiel, z. B. auf ca. 195% bei 22,5°. Ähnlich abnorme Werte lieferte *3-Benzyl-4-oxypyrazol*. Vielleicht bilden sich labile Perbromide. Beim *4-Oxypyrazol* versagte das Verf. völlig. — Schließlich wurde noch das Cu-Acetatverf. von HIEBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 54. 902; C. 1921. IV. 170) anzuwenden versucht. Es lieferte brauchbare Werte nur beim *3-Benzyl-* u. *3-Isoamyl-4-oxypyrazol-5-carbonsäureester*; ersterer würde danach 94—96, letzterer 56—60% Enol enthalten. Bei allen anderen Verbb. versagte das Verf., weil die Cu-Enolsalze in Chlf. u. ähnlichen Solventien unl. sind. — Aus den Verss. folgt, daß die 4-Oxypyrazole, besonders ihre Carbonsäureester, tautomere Verbb. sind u. in Lsgg. Gleichgewichte der Ketoenoldesmotropen bilden. Die üblichen Verff. versagen vielfach. Bemerkenswert ist, daß die 3 Ester, welche gute Resultate lieferten, den von DIMROTH untersuchten Triazolderivv. völlig analog sind. In welcher Form die festen Oxypyrazole vorliegen, ist nicht zu entscheiden. (LIEBIGS Ann. 457. 278—307. Heidelberg, Univ., u. München, Akad. d. Wiss.)

LINDENBAUM.

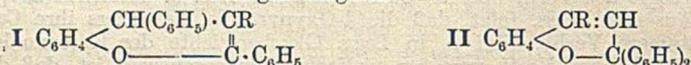
H. Mazurewitsch, Über die bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Thiosemicarbazid und seine Derivate gebildeten kristallisierten Produkte. (Vgl. S. 830.) Es mußte auffallen, daß diese Prodd. (l. c. Formel V. u. VI.) sämtlich farblos sind, während die meisten Derivv. des 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazins gefärbt sind. Zur Ermittlung ihrer wahren Natur hat Vf. das Mol.-Gew. sämtlicher Verbb., u. zwar ebullioskop. u. kryoskop. in verschiedenen Lösungsmm. (W., Phenol, Aceton, CH_3OH), ferner Menge u. Bindungsart des in den meisten Verbb. enthaltenen H_2O bestimmt. Dabei hat sich ergeben, daß das H_2O als Krystallwasser anzusehen ist, u. daß die Mol.-Geww. aller lufttrockenen, krystallwasserhaltigen Verbb. auf $\frac{1}{4}$, aller direkt oder nach Trocknen wasserfreien Verbb. auf $\frac{1}{2}$ der l. c. angegebenen Formeln stimmen. Die Formeln sind also zu halbieren, u. es ist klar, daß die 1 H_2O -haltigen Verbb. das halbe berechnete Mol.-Gew. liefern müssen. — Zur weiteren Orientierung hat Vf. eine von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2482 [1902]) entdeckte Rk.

benutzt. Danach liefern Substanzen, welche die Gruppen $-\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ u. $-\text{CS}\cdot\text{NH}-$ enthalten, mit Benzophenondichlorid blaue Schmelzen, welche sich in Bzl. oder Chl. blau oder grün lösen. Es hat sich gezeigt, daß Thioharnstoff u. seine Deriv., welche jene Gruppen in offener Kette enthalten, die Rk. ganz eindeutig zeigen, während sie bei den fraglichen Verbb. des Vf. sehr wenig charakterist. verläuft. Auch dies spricht gegen die Formeln V. u. VI. (l. c.). — Die Verbb. u. ihre Salze erhalten jetzt folgende Bruttoformeln: Verb. 297—300°: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{SK}$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{SAg}$, 4 AgNO_3 ; 2 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{S})_2\text{Pb}$, PbO ; $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{S}\cdot\text{HgCl}$. Verb. 260—261°: $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{SK}$; $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{SAg}$, AgNO_3 . Verbb. 228—229° u. 259—260°: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Verb. 272 bis 273°: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$; $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_4\text{SK}$; 2 $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_4\text{SAg}$, AgNO_3 . Verb. 219—220° behält vorläufig Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, obwohl diese im Widerspruch zur Mol.-Gew.-Best. steht; ein Gemisch der Verbb. 260—261° u. 228—229° liegt nicht vor, denn dieses schm. unscharf zwischen 216 u. 228°. — Verb. 297—300° wird von sd. Anilin nicht angegriffen, kann demnach nicht als Zwischenprod. für die Bldg. der Arylderiv. angesehen werden, wie l. c. angenommen. — Ferner ist zu erwähnen, daß die wss.-alkoh. Lsgg. der K-Salze, wie sie bei der Titrierung entstehen, schon durch Luft- CO_2 zerlegt werden, wobei sich die freien Verbb. in derben Krystallen abscheiden. — Die Bldg. der Verbb. — abgesehen von der Verb. 219—220° — erklärt Vf. jetzt wie folgt: Hydrazodithiocarbonamid reagiert mit 1 Mol. Amin unter NH_3 -Abspaltung u. Bldg. von $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHR}$. Letzteres — u. natürlich auch Hydrazodithiocarbonamid selbst — cyclisiert sich unter H_2S -Austritt zu einem Deriv. des 1,2,4-Triazol, was in verschiedener Weise möglich ist, z. B.:



In den Formeln ist R = H oder Aryl. Die Feststellung der endgültigen Konst. muß weiteren Unterss. vorbehalten bleiben. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1065—74. Kiew, Univ.) LINDENBAUM.

Isidor Morris Heilbron und Douglas William Hill, *Studien in der Cumarinreihe*. I. Die Einwirkung von Grignards Reagens auf substituierte Cumarine. Es war beabsichtigt, Flavyliumchloride mit OH oder OCH_3 in 4-Stellung darzustellen; da Vf. jedoch nur Diarylverbb. erhielten, wurde das Verh. von in 3 u. 4 substituierten Cumarinen gegen $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ untersucht. 3-Methyl- u. 3-Phenylcumarin liefern Chromanole, aus denen mit Eg. 2,4-Diphenyl-3-methyl- Δ^2 -chromen u. 2,3,4-Triphenyl- Δ^2 -chromen (Konst. nach I) erhalten werden; 4-Methyl- u. 4-Methoxycumarin liefern 2,2-Diphenyl-4-methyl- Δ^3 -chromen u. 4-Methoxy-2,2-Diphenyl- Δ^3 -chromen (Konst. nach II). Die Konst der Δ^3 -Chromene ergibt sich aus ihrer Hydrolyse. Für den Rk.-Verlauf sind verschiedene Deutungen möglich.



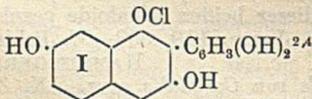
Bei der Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf 4,6-Dimethylcumarin entstand nicht das von LÖWENBEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 57. 1517; C. 1924. II. 2155) auf diesem Wege erhaltene 2,4-Dimethyl-4,6-dimethylchromanol-(2) (F. 110°), sondern 2,2-Diphenyl-4,6-dimethyl- Δ^2 -chromen, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$ (Rhomben aus A., F. 126°; gibt mit 50%ig. KOH Benzhydril-p-tolyläther [F. 96°]), welches von LÖWENBEIN als 2,4-Diphenyl-4,6-dimethyl- Δ^2 -chromen aufgefaßt wurde; aus 4,7-Dimethylcumarin nicht 2,4-Diphenyl-4,7-dimethylchromanol-(2) (F. 144°) (III), sondern hauptsächlich 2,2-Diphenyl-4,7-dimethyl- Δ^3 -chromen, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$ (Nadeln aus A., F. 87°; mit KOH Benzhydril-m-tolyläther [F. 125°]), welches von LÖWENBEIN als 2,4-Diphenyl-4,6-dimethyl- Δ^2 -chromen angesprochen wurde, neben wenig 2-Oxy-4- β -dimethylstyryldiphenylcarbinol, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Nadeln aus A.) (von LÖWENBEIN als 2,4-Diphenyl-4,7-dimethylchromanol-(2) [F. 144] aufgefaßt). Den veränderten Konstitutionsauffassungen hat sich A. LÖWENBEIN angeschlossen.

4-Oxy-2,2-diphenyl- Δ^3 -chromen, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus 4-Oxycumarin u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ä. + Bzl. Nadeln aus absol. A., F. 230—231°. Ll. in NaOH u. Soda. — 4-Methoxy-2,2-diphenyl- Δ^3 -chromen, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus 4-Methoxycumarin u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. Tafeln aus absol. A., F. 135°. Gibt mit sd. 33%ig. KOH Benzophenon (Oxim F. 139°). —

4-Methoxy-2,2-dianisyl-Δ³-chromen, C₂₄H₂₂O₄. Aus 4-Methylcumarin u. p-CH₃O·C₆H₄·MgBr. Nadeln aus Bzl., F. 155⁰. — *2,2-Diphenyl-4-methyl-Δ³-chromen*, C₂₂H₁₈O. Aus 4-Methylcumarin u. C₆H₅MgBr. Prismen aus Eg., F. 89⁰. Gibt mit sd. 50⁰/₆ig. KOH *Benzhydrylphenyläther*, C₁₉H₁₆O (Nadeln aus PAe., F. 56⁰). — *2,4-Diphenyl-3-methylchromanol-(2)*, C₂₂H₂₀O₂. Aus 3-Methylcumarin u. C₆H₅MgBr in Bzl. Krystalle aus Bzl., F. 149⁰. — Geht beim Kochen mit Eg. über in *2,4-Diphenyl-3-methyl-Δ²-chromen*, C₂₂H₁₈O (Nadeln aus A., F. 91⁰), welches nach Privatmitt. von A. LÖWENBEIN auch bei der Einw. von C₆H₅MgBr auf 2-Phenyl-3-methylbenzopyrpyliumperchlorat (mit F. 94⁰) erhalten wird. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2005—13. Liverpool, Univ.) OSTERTAG.

David Doig Pratt, Alexander Robertson und Robert Robinson, *Eine Synthese von Pyrpyliumsalzen vom Anthocyanidintyp*. XII. (Vgl. ROBERTSON u. ROBINSON, S. 2059.) *O-Benzoylphloroglucinaldehyd* liefert mit p-Methoxyacetophenon ein Benzoylacacetinidinchlorid, aus welchem durch Hydrolyse mit methylalkoh. NH₃ u. Behandlung mit HCl *Acacetinidinchlorid* erhalten wird. Danach besteht kein Zweifel, daß die früher beschriebene Kondensation von Anisoylacetaldehyd u. Phloroglucin normal verläuft. — *Trianhydrobisbenzoylacetalddehydphloroglucin*, C₃₀H₂₂O₇. Aus Benzoylacetalddehyd u. Phloroglucin in Ameisensäure oder durch Einw. von HCl in Eg. Orangerot; wird bei 210—280⁰ etwas dunkler, verkohlt bei höherer Temp., ohne zu schm. — *Chrysinidinchlorid (5,7-Dioxyflavylumchlorid)*, C₁₅H₁₁O₃Cl + 2 H₂O. Aus Benzoylacetalddehyd u. Phloroglucin in Ä. oder Eg. mit HCl oder beim Kochen der Verb. C₃₀H₂₂O₇ mit Eg. + konz. HCl oder aus O-Benzoylphloroglucinaldehyd u. Acetophenon in Essigester mit HCl; im letzteren Falle wird das Benzoylderiv. mit methylalkoh. NH₃ verseift, das Prod. wieder mit HCl in das Salz übergeführt. Rotbraune prismat. Nadeln, wird bei 250⁰ dunkel, schm. nicht bis 300⁰. Zeigt in Lsg. keine Fluorescenz. Wl. in wss. HCl, in Soda l. mit braunroter, in dünnen Schichten oranger Farbe. — *Perchlorat*, C₁₅H₁₁O₅ClO₄. Tiefrote prismat. Nadeln aus Essigsäure. Wird bei 208⁰ dunkel, F. 244⁰ (Zers.). Sll. in A. — Das *Chrysinidin* aus dem Dimethyläther (PRATT u. ROBINSON, Journ. chem. Soc., London 127. 1133; C. 1925. II. 1675) muß unrein gewesen sein. — *O-Benzoylacacetinidinchlorid*, C₂₂H₁₇O₅Cl + H₂O. Aus O-Benzoylphloroglucinaldehyd u. p-Methoxyacetophenon in Essigester mit HCl. Orangerote, prismat. Nadeln. Die orangen bis orangeroten alkoh. Lsgg. fluorescieren stark grün. — Abspaltung des Benzoyls liefert *Acacetinidinchlorid*. — *Apigeninidinchlorid (5,7,4'-Trioxyflavylumchlorid)*, C₁₅H₁₁O₄Cl + H₂O. Aus Acacetinidinchlorid durch Kochen mit HJ (D. 1,7) u. Phenol im CO₂-Strom. Das Jodid (scharlachrote prismat. Nadeln) wird mit AgCl u. HCl umgesetzt. Hellorange gelbe Prismen. Bis 200⁰ anscheinend unverändert, wird bei 230⁰ grün; verkohlt wasserfrei oberhalb 350⁰. Wird bei 140⁰ im Vakuum hämatitrot. Löslichkeiten u. Verh. der Lsgg. vgl. Original. — HgCl₂-Verb. Mkr. orange Nadeln. Perchlorat. Mkr. Nadeln. Perjodid. Nadeln. — *Oxymethylenacetoveratron*. Aus Acetoveratron u. Ameisensäureäthylester mit NaOCH₃. Öl. Mit Kupferacetat Cu(C₁₁H₁₁O₄)₂. Grüne Nadeln aus Toluol. Zers. sich bei 188⁰. — *Kupferverb. des Oxymethylen-2,4-dimethoxyacetophenons*, Cu(C₁₁H₁₁O₄)₂. Aus Resacetophenondimethyläther. Schwach grüne Prismen aus Toluol. F. 190⁰. — *5,7-Dioxy-3',4'-dimethoxyflavylumchlorid*, C₁₇H₁₅O₅Cl + 1½ H₂O. Aus Oxymethylenacetoveratron u. Phloroglucin in Ä. mit HCl. Rotbraune prismat. Nadeln aus 2⁰/₆ig. HCl. Zers. sich bei 272⁰. Gibt mit wss. Sodalsg. eine blutrote Lsg. — Liefert bei der Dimethylierung mit HJ u. Phenol *5,7,4'-Trioxy-3'-methoxyflavylumchlorid*, C₁₈H₁₂O₅Cl + ½ H₂O. Orangerote Nadeln aus A. Zers. bei 282⁰. Bei weiterer Dimethylierung entsteht *Luteolinidinchlorid*. — *7-Oxy-3,2',4'-trimethoxyflavylumchlorid*, C₁₈H₁₇O₅Cl. Aus ω-2,4-Trimethoxyacetophenon u. β-Resorecyaldehyd in Ä. mit HCl. Karminrote, prismat. Nadeln aus verd. HCl. Wird bei 140⁰ dunkel, zers. sich bei 185⁰. Die bläulichrote Farbbase geht leicht in eine Pseudobase über; die gelbe Lsg. in konz. H₂SO₄ fluoresziert apfelgrün. — Demethylierung liefert *3,7,2',4'-Tetraoxyflavylumchlorid*, *Resomorinidinchlorid*, C₁₅H₁₁O₅Cl + 1½ H₂O (I). Rote Nadeln aus 10⁰/₆ig. HCl. Zers. bei 216⁰. Verh. der Lsgg. vgl. Original. — *2,4,6-Trimethoxybenzoylbrenztraubensäureäthylester*, C₁₅H₁₈O₇ = (CH₃O)₃C₆H₂·CO·CH₂·CO·CO₂C₂H₅. Aus Phloracetophenontrimethyläther u. Äthylaloxal mit NaOC₂H₅ in absol.

A. Schwach gelbe Nadeln aus wss. A. F. 84⁰. Gibt mit Jod eine blaue Verb. (Journ. chem. Soc., London 1927. 1975—83. Manchester, Univ.) OSTERTAG.



J. P. Wibaut und G. La Bastide, *Über einige Derivate des Di-[pyridyl-2]-amins und über das Tri-[pyridyl-2]-amin*. Bei der Darst. von Di-[pyridyl-2]-amin, F. 95,5 bis 96°, nach TSCHITSCHIBABIN (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 46. 1216 [1914]) aus 2-Aminopyridin u. 2-Chlorpyridin mit $ZnCl_2$ (240—250°) kamen Vff. nur auf eine Ausbeute von 25%₀. Bei dem umständlicheren Verf. des Erhitzens der Na-Verb. des 2-Aminopyridins mit 2-Chlorpyridin auf 170—180° stieg sie auf 40%₀. Nitrierung von Dipyridylamin mit HNO_3 in konz. H_2SO_4 führt zu *x,x*-Dinitrodi-[pyridyl-2]-amin, $C_{10}H_7O_4N_5$, gelbbraune Nadeln aus Toluol, F. 195—196°. — Bromierung dieser Base in der Kälte mit Br_2 in Eg. ergibt das *bromwasserstoffsäure Salz* des *x,x*-Dibromdi-[pyridyl-2]-amins, $C_{10}H_7N_3Br_2$, 2 HBr, gelborange Nadeln aus A., F. 253—254°. — Freie Base, $C_{10}H_7N_3Br_2$, weiße Nadeln aus A., F. 191°. — 2-Jod-5-brompyridin, aus 2-Amino-5-brompyridin in 50%₀ig. Essigsäure, zu einer sd. Lsg. von KJ u. $NaNO_2$ gegeben, weiße Platten aus A., F. 117°. — 5-Jod-2-brompyridin, aus 2-Amino-5-jodpyridin in wss. HBr mit $NaNO_2$, weiße Platten aus A., F. 122,5°. — 2,5-Dijodpyridin, aus 2-Amino-5-jodpyridin, weiße Platten aus A., F. 154°. — 2-Jod-3,5-dibrompyridin, aus 2-Amino-3,5-dibrompyridin, aus A. weiße Platten, F. 70,5°. — Tri-[pyridyl-2]-amin, $C_{15}H_{12}N_4$, aus 1 Mol. 2-Aminopyridin mit 2 Mol. 2-Jodpyridin (oder aus Dipyridylamin u. 2-Jodpyridin) in Mesitylen u. etwas $K_2CO_3 + Cu$ -Pulver + KJ (dagegen nicht aus der Na-Verb. des Dipyridylamins u. Chlorpyridin!). Nadeln aus A., F. 132,5°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 149°. *Mercurichloriddoppelsalz*, $C_{15}H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, weiße Nadeln aus verd. Salzsäure, F. 180°. — Auffallend ist die geringe Basizität des Tri-[pyridyl-2]-amins, die wider Erwarten unter der des 2-Aminopyridins liegt, wie Leitfähigkeitsmessungen ergaben. Die mittels der Chinchidronelektrode gemessene $[H^+]$ in 0,01-n. Lsg. in 15%₀ig. A. beträgt für 2-Aminopyridin $p_H = 9,07$, für Di-[pyridyl-2]-amin $p_H = 9,41$ u. für Tri-[pyridyl-2]-amin $p_H = 7,40$. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36. 514—19. Amsterdam, Univ.)

BEHRLE.

Georg Koller, *Über ein Dimeres des 6-Styryl-2,4-dichlor-3-cyanpyridins*. Es wurde die gelegentlich früherer Arbeiten von SPÄTH u. KOLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 2114; C. 1926. I. 672) gemachte Beobachtung der Dimerisation des 6-Styryl-2,4-dichlor-3-cyanpyridins (I) im zerstreuten Tageslicht näher untersucht. Infolge Verschwindens der gelben Farbe, der zunehmigen Unangreifbarkeit durch $KMnO_4$ u. der Zerlegung durch Dest. in das Monomere, dürfte das dimere Prod. mit größter Wahrscheinlichkeit als ein unter Aufhebung der Äthylenbindung entstandenes Diphenyl-dipyridyl-cyclobutanderiv. aufzufassen sein. Dagegen gelang die Polymerisation durch Belichtung bei anderen Stilbazolen nicht, so daß das abweichende Verh. von I wohl, durch die besondere Anordnung der Substituenten ev. als cis-trans-Isomerie erklärt werden muß. — 6-Styryl-2-oxy-4-chlor-pyridin, $C_{13}H_{10}NOCl$ aus 2,4-Dichlor-6-methyl-pyridin, Benzaldehyd u. $ZnCl_2$ (4,5 Stdn. 160°). Gelbe Blättchen aus A., F. 234—235°. Die Stellung von OH ergibt sich aus der leichteren Hydrolysierbarkeit des α -ständigen Halogens im Pyridin. — 6-[m-Nitro-styryl]-2,4-dichlor-3-cyanpyridin, $C_{14}H_7O_2N_3Cl_2$. Aus 2,4-Dichlor-3-cyan-6-methyl-pyridin (nach SPÄTH u. KOLLER, l. c.) u. m-Nitrobenzaldehyd mit $ZnCl_2$ im Rohr bei 150—155° (Ölbad, 2 Stdn.). Aus Aceton gelbe Nadeln, F. 263 bis 264°. Entfärbt in acetone. Lsg. k. $KMnO_4$ -Lsg. — 6-[m-Chlor-styryl]-2,4-dichlor-3-cyan-pyridin, $C_{14}H_7N_3Cl_3$. Erhitzen von 2,4-Dichlor-3-cyan-6-methyl-pyridin mit m-Chlorbenzaldehyd u. $ZnCl_2$ im Rohr (2,5 Stdn.) aus A. gelbe Nadelchen, F. 182—183°. Entfärbt acetone. $KMnO_4$ -Lsg. — Das Dimere von I (F. 213—214°) destilliert unzersetzt bei 12 mm Druck, während über 60 mm u. über freier Flamme das monomere 6-Styryl-2,4-dichlor-3-cyanpyridin, F. aus A. 168°, destilliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1920—22. Wien, Univ.)

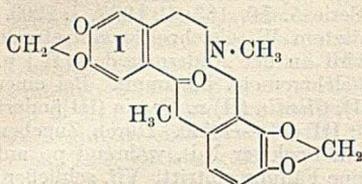
HERZOG.

Bernard E. Read und Chih-Tung Feng, *Pseudoephedrin aus chinesischer Ephedra*. Chines. u. schweizer. Ephedra enthalten beide Pseudoephedrin u. Ephedrin. Die Methode der Gewinnung beider Alkaloide ist verbessert worden. Die Löslichkeit von Pseudoephedrinhydrochlorid in $CHCl_3$ ist 53-mal so groß wie diejenige von Ephedrinhydrochlorid, wodurch eine gute Trennungsmethode dieser beiden Alkaloide gegeben ist. (Chinese Journ. Physiol. 1. 297—304. Pharmac. Journ. 119. 356—57. Peking, Union medical College.)

HAMBURGER.

Ernst Späth und Heinz Holter, *Über Alkaloide von Corydalis cava*. IX. Zur Konstitution des Corycavins und des Corycavamins. (VIII. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 383; C. 1927. I. 2550.) Isodihydrocorycavinjodid, in bekannter Weise durch Red. u. darauffolgende Umlagerung aus Corycavin erhalten, zerfällt beim Erhitzen

auf 260° im Vakuum unter Abspaltung von CH_3J , wobei in ca. 50% Ausbeute ein Gemisch von 2 stereoisomeren Basen übergeht. Spaltet man in diesen mittels Phloroglucin u. H_2SO_4 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1882) die Methylendioxygruppen auf u. methyliert die entstandenen OH-Gruppen, so erhält man *d,l*-Corydalin u. *d,l*-Mesocorydalin. Vf. schließen sich daher der von GADAMER u. v. BRUCHHAUSEN

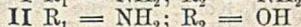
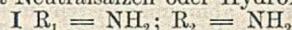
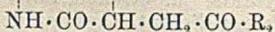
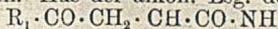


(Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 260. 97; C. 1922. III. 68) aufgestellten Formel I für das Corycavin an, jedoch teilen sie nicht die Ansicht, daß das Alkaloid in der Enolform vorliegt, weil sich nach der Methode von ZEREWITINOW mit CH_3MgJ keine freie OH-Gruppe nachweisen läßt. Sie halten vielmehr das Corycavin für die Racemform des Corycavamins. —

Die Oxydation des Corycavins lieferte gleichfalls eine Bestätigung der Formel I. Es entstanden Hydrastsäure u. 3,4-Methylenedioxybenzol-1,2-dicarbonsäure, die auch durch Oxydation des 3,4-Methylenedioxyphthalids, dargestellt nach PERKIN u. TRIKOJUS (S. 896), gewonnen werden konnte. Die Darst. von 3,4-Methylenedioxyphthalid aus Mekonin lieferte keine guten Ausbeuten.

Versuche. Corycavin, aus Ä. Krystalle vom F. 221—222° (frühere Beobachter gaben 216° u. 219° an). — Isodihydrocorycavinjodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$, aus W., F. 296—297°. Bei der Dest. desselben bei 260°/0,01 mm geht ein gelbliches Öl über, das mitunter krystallin. erstarrt. Aus seiner Lsg. in CH_3OH krystallisiert auf Zusatz 20%ig. HCl nach Verdunsten des CH_3OH das Chlorhydrat einer Base $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ aus, die selbst, aus PAe. umgelöst, den F. 140° zeigt. Die Mutterlaugen jenes Chlorhydrats gaben bei weiterem Einengen das Chlorhydrat der stereoisomeren Base $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, die als solche den F. 202—203° zeigte. Sie ist in CH_3OH viel schwerer l. als die niedriger schm. Base u. kann auch auf Grund dieser Eigenschaft von ihr abgetrennt werden. Die Base vom F. 140° ließ sich in *d,l*-Mesocorydalin, F. 162—163°, die hochschm. in *d,l*-Corydalin, F. 135°, überführen. — Die Oxydation von Corycavin als Sulfat mit 1%ig. KMnO_4 -Lsg. (angewandte Menge entsprechend 13 O-Atomen) bei Zimmertemp. lieferte ein Säuregemisch vom Kp. 120—150°/0,01 mm, dessen Trennung über die Äthylimide gelang, von denen das der Hydrastsäure, F. 166—167°, in CH_3OH wl. ist, während das der 3,4-Methylenedioxybenzol-1,2-dicarbonsäure aus den Mutterlaugen durch Eindampfen, Dest. im Hochvakuum u. Umlösen aus PAe., dann aus W. erhalten wird; F. 125. — Die Umwandlung von *o*-Veratrumssäure in *o*-Protocatechusäure gelingt nicht bei der von PERKIN u. TRIKOJUS angegebenen Temp. 135°, wohl aber bei 100° (2 Stdn.); F. 206°. 3,4-Methylenedioxyphthalid, F. 227°. Durch Oxydation desselben in alkal. Lsg. mit KMnO_4 bei Zimmertemp. erhält man die 3,4-Methylenedioxybenzol-1,2-dicarbonsäure, deren Äthylimid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, aus PAe. oder W., den F. 128° zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1891—98. Wien, Univ.) OHLE.

Keita Shibata, Eine neue Auffassung von der Konstitution der Proteine. Vf. erhitzt verschiedene Proteine einige Stdn. in wasserfreiem Glycerin auf 180° u. erhält beim Extrahieren der braunen Reaktionsmasse mit Chlf. oder anderen organ. Lösungsm. in guter Ausbeute immer einen krystallin. Rückstand, der die charakterist. Eigg. der Diketopiperazine zeigt. Werden andererseits je 1 Mol. Glycin, Alanin, Leucin, Tyrosin u. Tryptophan mit 5 Moll. Asparagin gemischt u. mit weniger als 5 Teilen Glycerin über 170° erhitzt, so wird eine braune M. erhalten, die aus Methylalkohol mit Baryt oder Calciumchlorid gefällt ein amorphes, aschehaltiges Pulver bildet u. denaturiertem Eiweiß ähnelt: II., in W. s. dialysierbar, gibt die wesentlichen Rkk. der Eiweißkörper. Beim Erhitzen von Asparagin mit 3—4 Teilen Glycerin auf 160—170° wird ein Gemisch der Körper I, II u. III erhalten, die „Aspartane“ genannt werden. Aus der alkoh. Lsg. des Rohprod. wird mit Neutralsalzen oder Hydroxyden



der alkal. Erden ein amorpher Nd. gefällt, der nach der Analyse u. dem kryoskop. Verh. aus 2 Moll. von I, II oder III u. 1 Mol. eines zweiwertigen Metalls besteht. Das nach der Entfernung des Metalls erhaltene Aspartan zeigt kolloide Eigg. Mit h. 20%ig. HCl entsteht Asparaginsäure, mit 1/2-n. Barytlaug. die Asparagin-asparagylsäure von E. FISCHER. Die Aspartane sind Nährstoffe für Schimmelpilze. I u. II geben Biuret-rk. Vf. deutet das Verh. der Proteine beim Erhitzen in Glycerin als Depolymerisation

(Dissoziation) u. das Verh. der Aminosäuren als Polymerisation (Assoziation). Zwischen beiden Vorgängen stellt sich ein von der Konz. der Komponenten abhängiges Gleichgewicht ein. Die Diketopiperazine sind die Grundkörper der Proteine. (Acta phytochim. 2. 193—98. Tokyo, Univ.) MICHEEL.

Shigeru Komatsu und **Chuichi Okinaka**, *Untersuchungen über Proteine*. III. u. IV. Mitt. *Die Wirkung von überhitztem Wasser auf Proteine*. II. u. III. Mitt. (II. vgl. Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 10. 163; C. 1927. I. 2203.) Die bei der Behandlung von Proteinen mit überhitztem W. gleichzeitig eintretende Hydrolyse u. Kondensation oder Polymerisation wird an der Änderung der $[H^+]$ u. der Pufferwirkung der Lsgg. untersucht. p_H wird elektrometr. bestimmt. Bei einer Einw. von W. von 120° bis zu 20 Stdn. auf *Edestin* (I), *Gliadin* (II) u. *Casein* (III) ändert sich p_H bei I 6,3 \rightarrow 7,3 \rightarrow 6,9; II 5,7 \rightarrow 6,44; III 4,6 \rightarrow 5,0. Durch Zugeben von Essigsäure zur Reaktionslg. I fällt bei p_H 6 ein flockiger Nd., während p_H auf 4,8 steigt. Ebenso verhält sich II, während bei III keine Fällung eintritt. Vff. schließen, daß die I. u. unl. Reaktionsprodd. ebenso voneinander verschieden sind wie die ursprünglichen Proteine. Die Pufferwrkg. der Reaktionslsgg. wird durch successive Zugabe von $\frac{1}{25}$ -n. Essigsäure u. $\frac{1}{50}$ -n. Natronlauge u. Best. der $[H^+]$ untersucht. Bei I u. III nimmt die Pufferwrkg. der Lsg. mit der Konz. u. der Einwirkungsdauer des überhitzten W. zu, bei II ist sie unabhängig von der Konz. Aus der graph. Differenzierung der so erhaltenen Kurven nach D. D. VAN SLYKE ergibt sich die Anwesenheit von mindestens 2 komplexen Verb. in jeder Lsg.

IV. Die durch 20-std. Erhitzen von 3 g *Edestin* mit 30 cem W. auf 120° erhaltene Lsg. (p_H 6,9) wird vom Rückstand (A) abgossen; mit $\frac{1}{100}$ -n. HCl fällt Nd. (B), in der Mutterlauge bleibt (C). A wird mit $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge in einen unl. Anteil (D) u. einen I. Anteil (E) zerlegt. In allen Substanzen wird der prim. u. sek. Stickstoff bestimmt. E ist ident. mit B. D u. C weichen stark, E u. B wenig im Stickstoffgeh. von *Edestin* ab. Ähnlich werden die Reaktionsprodd. aus *Gliadin* getrennt, während der aus *Casein* erhaltene unl. Rückstand I. in $\frac{1}{100}$ -n. NaOH ist u. aus der Mutterlauge mit $\frac{1}{100}$ -n. HCl kein Nd. fällt. Die durch 6- u. 20-std. Erhitzen erhaltenen, bei p_H 6 in W. I. Anteile werden zerlegt: mit Trichloressigsäure werden die Metaproteine gefällt, mit Natriumsulfat bei 33° nach der Zers. der Trichloressigsäure die Proteosen u. mit Gerbsäure u. Natriumsulfat die Peptone. Aus den Mutterlauge werden die Subpeptone mit alkoh. Zinkchloridlsg. gefällt; die Aminosäuren bleiben in der Lsg. In allen Fraktionen wird der prim. u. sek. Stickstoff bestimmt. Beim Übergang vom Metaprotein zur Proteose ändert sich der Stickstoffgeh. wenig, während beim Übergang Proteose \rightarrow Pepton eine starke Änderung eintritt. Der Stickstoffgeh. ist unabhängig von dem des ursprünglich angewandten Proteins. Die Menge der I. Fraktionen nimmt mit der Dauer des Erhitzens zu, woraus Vff. den Schluß ziehen, daß bei der Einw. des überhitzten W. auf Proteine einerseits I. Substanzen von weniger komplexer Natur, andererseits unl. Substanzen von höher komplexer Natur entstehen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 10. 241—47. 248—54.) MICHEEL.

Hans Jessen-Hansen, *Über das spezifische Gewicht und das optische Drehungsvermögen der Albuminlösungen*. (Vgl. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg 12. 1; C. 1918. II. 821.) Wenn man eine Lsg. von kristallisiertem *Eialbumin* mit einer albuminfreien $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. in osmot. Gleichgewicht bringt u. die beiden Fl. vermischt, so ist das Vol. der Mischung sehr nahe gleich der Summe der Voll. der Bestandteile. Wird daher die D. des Gemischs bestimmt u. sind die Zus. des Gemischs, die D. des Dispersionsmittels u. der „Eihydrat“-Faktor (Faktor, mit dem der Proteinstickstoff multipliziert werden muß, um das Gewicht des gel. hydratisierten Proteins zu erhalten) bekannt, so kann die D. des „Eihydrats“ berechnet werden. Ausführung dieser Rechnung für Gemische von *Eialbumin* u. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. verschiedener p_H ergibt, daß die D. des gel. Proteins mit abnehmendem Proteingehalt etwas steigt, mit zunehmender p_H etwas abnimmt; in reinem W. ist D. nahezu konstant = 1,300. Mit wachsender $(NH_4)_2SO_4$ -Konz. fällt die D. des „Eihydrats“ u. erreicht nahe an der Flockungsgrenze den Wert 1,240. — Vf. bestimmt ferner die opt. Drehung der Gemische für verschiedene Wellenlängen. Der Einfluß der $(NH_4)_2SO_4$ -Konz. auf das Drehungsvermögen $[\alpha]$ des *Eialbumins* ist ziemlich gering, der Einfluß der Proteinkonz. stärker, wobei die Abhängigkeit deutlich linear ist. Mit steigender p_H fällt $[\alpha]$ beträchtlich u. zwar in der Umgebung des isoelekt. Punktes linear. Mit der Temp. (11—29°) ändert sich $[\alpha]$ nur sehr wenig. 2 Präparate aus sorgfältig gereinigtem *Eialbumin* (eine dialysierte, fast salzfreie Lsg. von 6-mal umkristallisiertem *Eialbumin* P: N = 0,00786 wurde

der Elektrodialyse durch Kollodiummembranen nach PAULI unterworfen u. a) das in das Anodenabteil übergegangene b) das in der Mittelzelle zurückgebliebene Protein zur Krystallisation gebracht, P:N = 0,00 853 bzw. 0,00 667) zeigten kleine Unterschiede des Drehungsvermögens. — Die aus den Verss. bei verschiedenen Wellenlängen berechnete Konstante k der LOWRYschen Gleichung (Journ. chem. Soc., London 103. 1062; C. 1913. II. 1111) $1/\alpha_i = (\lambda^2 - \lambda_0^2) k$ nimmt mit Zunahme der Proteinkonz. u. der p_{H} ab, mit Zunahme der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konz. etwas zu u. liegt zwischen 7,8 u. 9,4; λ_0^2 schwankt unregelmäßig zwischen 0,056 u. 0,090. Unter sonst gleichen Bedingungen sind k u. λ_0^2 für die einzelnen Präparate etwas verschieden. (Compt. rend. Lab. Carlsberg 16. Nr. 10. 1—20.) KRÜGER.

Organic Synthesis, V. 7.; ed. by Frank C. Whitmore and others. New York: Wiley 1927. (105 S.) 8°. Lw. \$ 1.50.

Ernst Winterstein, Die Alkaloide. Eine Monographie d. natürl. Basen. 2. neu bearb. Aufl. von Georg Trier. Tl. I. Berlin: Gebr. Borntraeger 1927. 4°. 1. (356 S.) M. 18.—

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

J. M. Nelson und H. W. Larson, *Kinetik der Saccharasewirkung*. (vgl. NELSON u. ANDERSON, Journ. biol. Chemistry 69. 443; C. 1927. I. 265.) Theoret. Betrachtungen über die Anwendbarkeit der Theorie von MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Ztschr. 49. 333 [1913]) auf die Saccharasewrkg. (Journ. biol. Chemistry 73. 223—36. New York, Columbia Univ.) HESSE.

H. O. Calvery, *Notiz über das Enzym Uricase*. Die Befunde von ASCOLI u. IZAR (Ztschr. physiol. Chem. 62. 347 [1909]) über eine Synthese von Harnsäure aus Dialursäure u. Harnstoff bei Einw. von Leberextrakten konnten nicht bestätigt werden, was auch bereits SPIERS (Biochemical Journ. 9. 336 [1915]) gezeigt hat. Harnsäure wird unter den von ASCOLI angegebenen Bedingungen oxydiert. Mehrtägige Einw. größerer Mengen von CO₂ zerstören die Uricase. (Journ. biol. Chemistry 73. 77—80. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) HESSE.

H. v. Euler, Karl Myrback und Ragnar Nilsson, *Co-Zymase*. XII. *Das Molekulargewicht der Co-Zymase*. Mit der von EULER (WIED. ANN. 63. 273 [1897]) verbesserten Diffusionsmethode von HÜFNER wurde das Mol.-Gew. der Co-Zymase in Lsgg. verschiedenen Reinheitsgrades zu 486 ± 6 ermittelt. Parallelverss. mit Zuckern bestätigten die Richtigkeit der Arbeitsweise u. der Berechnungsweise. (Ztschr. physiol. Chem. 168. 177—87. Stockholm, Univ.) HESSE.

K. Gyotoku, *Fermentstudien*. III. *Über die Organlipasen und Chininwirkung*. (II. vgl. S. 1479.) Die bisher stets beobachtete Empfindlichkeit der Pankreaslipase gegen Chinin u. die Unempfindlichkeit der Leberlipase gegen Chinin lassen sich nicht immer bestätigen. Es wird auch häufig eine Hemmung der Leberlipase durch Chinin beobachtet. Auch die Magenlipase von Menschen u. Tieren wird manchmal durch Chinin gehemmt u. in anderen Fällen aktiviert. Nach Reinigung werden auch die gegen Chinin refraktär gefundenen Lipasen durch Chinin deutlich gehemmt. Da hier-nach die Unempfindlichkeit gegen Chinin durch Begleitstoffe bedingt ist, kann man die Lipasen nicht auf Grund ihres Verh. gegen Chinin unterscheiden. Längere Zeit aufbewahrte Lipasepräparate (Pulver) weisen eine geringere Hemmung durch Chinin auf als frisch bereitete Präparate. Trocken aufbewahrte Schweineleberlipase wird sogar durch Chinin bis zu 80—90% aktivierbar; sie kann jedoch beim Reinigen diese Eig. wieder verlieren. Die aktivierende Wrkg. des Chinins folgt der Formel der Adsorptionsisothermen. Wird die Saftmenge in geometr. Progression gesteigert, so steigt die aktivierende Wrkg. in arithm. Reihe. Bei längerer Vorbehandlung der Lipase mit Chinin findet man die hemmende Wrkg. des Chinins etwas gesteigert. Diese Zeitwrkg. bleibt bei der Chininaktivierung aus. Die Lipasen der einzelnen Tiere zeigen ähnliche Eig.; so sind alle Organlipasen des Menschen u. des Hundes viel empfindlicher gegen Chinin als die Organlipasen von Kaninchen, Schwein, Katze, Hammel u. Meerschweinchen. Serumlipase von Mensch u. Hund ist empfindlicher gegen Chinin als die Pankreaslipase. — Die Arbeit enthält keine experimentellen Belege. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 368—69. Tokyo, K. Univ.) HESSE.

R. Nakashima, *Struktur der Polypeptide und proteolytischen Fermente*. *Glykol-asparaginsäure*, *Asparagylglycin* u. *Glycylasparagin* werden nur durch *Erepsin*, nicht aber durch *Pepsin* oder *Trypsin* gespalten. *Glycyl-d,l-asparaginsäure* wird optimal bei

$p_H = 7,1-7,3$ gespalten, u. zwar nach 24 Stdn. $5,5\%$ u. nach 120 Stdn. $15,8\%$; von der l-Form werden in 24 Stdn. $9,5\%$ u. in 120 Stdn. $29,3\%$ gespalten. Glycylasparagin wird optimal bei $p_H = 8$ gespalten u. zwar in 3 Stdn. 30% u. in 24 Stdn. 50% . Asparagylglycin wird bei $p_H = 7,92$ (andere p_H nicht untersucht) in 24 Stdn. zu $4,7\%$ u. in 120 Stdn. zu $27,9\%$ gespalten. Die Amidierung der Asparaginsäure hat also die Angreifbarkeit durch Erepsin stark erhöht. (Journ. Biochemistry 7. 399—403. Chiba, med.-chem. Inst.) HESSE.

Otto Warburg, *Über Kohlenoxydwirkung ohne Hämoglobin und einige Eigenschaften des Atmungsfermentes*. CO wirkt nicht nur auf hämoglobinführende Organismen, sondern allgemein auf lebende Zellen, von denen Vf. Hefen, Bakterien, Leberzellen, Netzhaut, Chorion untersucht hat. CO hemmt die Atmung dieser Zellen reversibel u. spezif. Andere Zellkatalysen, wie z. B. Gärungen, werden durch CO nicht beeinflusst. Die Substanz, die in der Zelle mit CO reagiert, verhält sich dem Hämoglobin sehr ähnlich. — CO wirkt auf die Atmung, indem es O_2 aus dem Atmungsferment verdrängt nach der Gleichung: $FeO_2 + CO \rightleftharpoons FeCO + O_2$, Fe = Atmungsferment. Bei Verdünnung eines O_2 - CO_2 -Gemisches mit N_2 bleibt die Wrkg. auf die Atmung wie auf das Hämoglobin konst., ein Unterschied besteht nur in den Zahlenwerten der Konstanten. Hämoglobin bindet CO fester als O_2 , das Atmungsferment bindet O_2 fester als CO. Die Affinität zu CO ist im Dunkeln größer als im Licht. Bei Belichtung von Hefe in CO mit verschiedenen Wellenlängen gleicher Intensität wirkte blau am stärksten, grün u. gelb schwächer, rot gar nicht. Vf. nimmt an, daß die Unterschiede der Wrkgg. durch Unterschiede in der Lichtabsorption bedingt sind, wonach also das Atmungsferment am stärksten in blau absorbiert. Es ist eine rot gefärbte Substanz, jedoch nicht ident. mit dem Cytochrom von KEILIN, da CO das Cytochromspektrum nicht ändert. Das vom Vf. gefundene Atmungsferment ist eine Oxydase, während das Pigment Cytochrom eine Peroxydase ist. (Naturwiss. 15. 546.) L. JOSEPHY.

Terumi Kamei, *Über die proteolytischen Fermente im Meckelschen Divertikel und in Ductus Ompharomesaraiicus*. Im MECKELschen Divertikel u. im Ductus ompharomesaraiicus wurden proteolyt. Fermente nachgewiesen, welche aus Casein Tryptophan u. Tyrosin bilden. (Journ. Biochemistry 7. 203—04. Nagasaki, mediz. Fakultät.) HESSE.

E₆. Tierphysiologie.

A. C. Ivy, J. I. Farrell und H. C. Lueth, *Beiträge zur Physiologie des Pankreas*. III. *Ein Hormon der äußeren Sekretion des Pankreas*. (Vgl. S. 274.) Die Einführung von $1/10$ bis $1/120$ n. HCl-Lsg. in eine unter die Haut genähte Jejunumschlinge steigert die Sekretion von Transplantaten des Pankreas, die ebenfalls unter die Haut genäht sind u. jeder nervösen Verb. entbehren, wesentlich. Die Säure bewirkt die Abscheidung eines Hormons aus der Darmschleimhaut, das die äußere Sekretion des Pankreas anregt. (Amer. Journ. Physiol. 82. 27—33. Northwestern Univ. Medic. school; Department of Physiol. a. Pharm.) WADEHN.

Konrad Schübel, *Zur Kenntnis des Ovarialhormons*. (Über die Wirkung des Sistomensins.) Vf. konnte mit Sicherheit feststellen, daß das Organpräparat *Sistomensin* (CIBA), subcutan in öligem Lsg. injiziert, bei jungen, nicht kastrierten u. ausgewachsenen kastrierten Kaninchen ein erhebliches Wachstum u. starke Vergrößerung des Uterus hervorrufen kann. Bei kastrierten weiblichen Ratten rufen 1—2-malige subcutane Injektionen von 0,5 ccm einer 2% ig. Lsg. von Sistomensin in Olivenöl nach 24—48 Stdn. einen Brunstgang hervor. (Münch. med. Wechschr. 74. 1571—73. Erlangen, Univ.) FRANK.

W. Fleischmann, *Zur Frage der Beeinflussung des Zellstoffwechsels durch das Hormon der Schilddrüse*. (Versuche an Leucocyten.) Die Entfernung der Schilddrüse verändert die Zellatmung u. die Glykolyse von Exsudatleucocyten bei Kaninchen nicht. Thyroxin u. Thyreoida-Opton beeinflussen in vitro die Zellatmung von Exsudatleucocyten nicht; die anaerobe Glykolyse wird beschleunigt. (Biochem. Ztschr. 187. 324—27. Wien, Univ.) WADEHN.

W. R. Tweedy und S. B. Chandler, *Über Plasmacalcium*. (Vgl. S. 947.) Durch Zufuhr eines sauren Extraktes aus den Glandulis parathyreoides des Rindes wird das Plasma-Ca einer parathyreidektomierten Ratte erhöht. (Science 66. 194. Chicago, Loyola Univ.) HAMBURGER.

E. Kylin, *Die Bedeutung von Elektrolyten für die Hormonwirkung*. Zusammenfassend berichtet Vf. über die Fortsetzung seiner früheren Unterss. über die Abhängigkeit der Hormonwrkg. von dem Elektrolytgleichgewicht. Bei einem Fall von essen-

tieller Hypertonie fand Vf. auf Adrenalininjektion eine Blutdrucksenkung. Wurde CaCl_2 intravenös injiziert, so trat auf Adrenalin eine Blutdrucksteigerung auf. Beim Insulin wurde eine Abschwächung der blutzuckersenkenden Wrkg. durch CaCl_2 , eine Verstärkung durch KCl beobachtet. Für Pituitrin konnte festgestellt werden, daß Ca seine n. Wrkg., die Blutdrucksteigerung, hemmt, K dieselbe fördert. (Acta med. scandinav. Suppl.-Bd. 16. 288—91. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 810—11. Ref. ZIFF.) HAMBURGER.

R. Caminade, André Mayer und H. Vallée, Der Gehalt der Submaxillardrüsen an Phosphorlipoiden und die physiologische Tätigkeit dieser Drüsen. Submaxillardrüsen vom n. Hund zeigen bzgl. ihres Gehaltes an Phosphorlipoiden eine bemerkenswerte Konstanz (0,34% auf trocken ber.). Reizung von der Mundschleimhaut aus mit verd. A.-Ä.-Essigsäurelg. oder intravenöse Injektion von Ca-Butyrat wirkte steigernd auf den P-Lipoidgehalt. (Ann. de physiol. et de physicochim. biol. 3. 89—93; Ber. ges. Physiol. 41. 19. Paris, coll. de France. Ref. SCHULZ.) HAMBURGER.

Y. Terada, Über den Einfluß von Schilddrüsensubstanz, Adrenalin und Insulin auf das Muskellactacidogen und die Organphosphorsäure. Der n. Lactacidogengehalt des Musc. quadriceps femoris des Kaninchens kann durch Verfütterung von Schilddrüsensubstanz bis auf die Hälfte herabgesetzt werden. Exstirpation der Schilddrüse verminderte bei der Hälfte der Tiere den Lactacidogengehalt unter die Hälfte des Normalwertes. Durch Insulin ließ er sich um etwa $\frac{1}{3}$ vermehren. Der Antagonismus zwischen Insulin einerseits, Adrenalin u. Thyreodin andererseits zeigte sich auch bei der kombinierten Anwendung dieser Pharmaca. Der gesamte Phosphorsäuregehalt des Blutes, des Herzens u. der Nieren wird durch Schilddrüsenexstirpation, Schilddrüsenexstirpation, Adrenalin- u. Insulininjektion vermindert, während der Phosphorsäuregehalt der Leber zunimmt. In der Muskulatur läßt sich durch Schilddrüsenfütterung, Schilddrüsenexstirpation u. Adrenalininjektion der Gesamtphosphorsäuregehalt senken, durch Insulininjektionen stark vermehren. (Folia endocrinol. japon. 2. 302—31. u. dtsh. Zusammenfassung 13—15. 1926 [Japan.]; Ber. ges. Physiol. 40. 809. Ref. LAQUEUR.) HAMBURGER.

Y. Iwai, Die Wirkung des Insulins auf die Blutplättchenzahl und die Wechselwirkung zwischen Insulin und dem Schilddrüsenhormon. Wenige Stdn. nach der Insulininjektion tritt beim Menschen u. Kaninchen eine nach 24 Stdn. nicht mehr nachweisbare Verminderung der Blutplättchen auf. 12 Tage nach Beginn täglicher Insulininjektionen tritt gleichfalls ein Minimum ein. Schilddrüsenverfütterung bewirkt bei Kaninchen eine raschere Rückkehr zur Norm nach der Insulininjektion, während sonst 9—12 Tage nach Einstellung der Insulininjektion nötig sind, um wieder zur Norm zu kommen. Es wird auf einen Antagonismus zwischen Insulin u. Schilddrüsenhormon hingewiesen. (Folia endocrinol. japon. 2. 451—77 u. dtsh. Zusammenfassung 19—20. 1926 [Japan.]; Ber. ges. Physiol. 40. 809—10. Ref. TAUSK.) HAMBURGER.

Iwakichi Oku, Die Wirkung des Insulins auf den Lipoidgehalt des Blutes. Olivenöl bewirkt die stärkste, Schweinefett eine schwächere u. Lebertran eine noch schwächere Lipämie. Von den verschiedenen Fraktionen wirken die Fettsäuren am meisten, in zweiter Linie das Lecithin, während Cholesterin eine inkonstante Wrkg. zeigte. Auch diese alimentäre Lipämie kann durch Insulin meist unterdrückt werden, das aber hier nicht so deutlich wirksam ist, wie in früheren Verss. am nicht vorbehandelten Tier. (Folia endocrinol. japon. 2. 279—301 u. engl. Zusammenfassung 12—13. 1926 [Japan.]; Ber. ges. Physiol. 40. 801. Ref. LAQUEUR.) HAMBURGER.

H. Staub, Über Insulin und seinen Wirkungsmechanismus. Zusammenfassung der wichtigsten Arbeiten über das Insulin, besonders aus den beiden letzten Jahren. (Ergebn. d. inn. Med. u. Kinderheilk. 31. 121—64; Ber. ges. Physiol. 40. 848—49. Ref. LAQUEUR.) HAMBURGER.

Marta Sandberg und Erwin Brand, Arginin und seine möglicherweise vorhandene Beziehung zur physiologischen Wirkung des Insulins. Prüfung des Insulins auf seinen Gehalt an Arginin: in einem verhältnismäßig reinen Insulin, das 21 Einheiten pro mg enthielt, wurden nach der SLYKESchen Methode 35% Diamino-N, u. in einer anderen Probe 10% Arginin-N ermittelt. Das Arginin selbst nach Säurehydrolyse zu isolieren wurde bei der Knappheit des Ausgangsmaterials nicht in Angriff genommen, sondern in folgender Weise bestimmt: Aus 21 mg Insulin (440 Einheiten), enthaltend 3,4 mg N, wurde unter gleichzeitiger Einw. von Trypsin, Trypsin u. Enterokinase, Erepsin, Arginase u. Urease während 18 Stdn. bei 37° u. einem pH von 7,4 in 0,2-n. Phosphatpufferlg. das abgespaltene NH_3 gemessen u. mit den Werten verglichen, die unter

den gleichen Bedingungen, jedoch ohne *Arginase*, erhalten wurden. Es konnte ein Minimalwert von 12% Arginin im Insulin errechnet werden. Läßt man bei diesen Verss. das Trypsin fort, oder das Erepsin, so wird auch unter Arginasezusatz kein Arginin abgespalten. Insulin scheint ein Eiweißkörper, aber von einfacherer Bauart als Gelatine zu sein. Vff. nehmen an, daß nicht der leicht abspaltbare S (durch Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3), sondern eine in charakterist. Weise gebundene Arginin- bzw. Guanidingruppe Träger der physiol. Wrkg. des Insulins ist, die unter Einschaltung des Nervensystems verlaufend in vitro nicht nachzuweisen ist. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24. 373—76; Ber. ges. Physiol. 40. 849. Ref. LAQUEUR.) HAMB.

Shiro Takayama, *Über die Wirkung der kolloidalen Schwermetalle auf die Blutkatalase.* Hg- u. Cu-Kolloid verstärken anfänglich die Selbstzers. der Blutkatalase, wirken aber nach 2 Stdn. schützend. Die Hydrosole von Ni, Ag, Cd, Co, Pb, Zn, Fe, Bi, Au, Sn schützen sie in verd. Zustände. Die Ionen von Ag, Hg u. Cu wirken nicht schützend. Die Schutzwrg. der Metallkolloide hat keine Beziehung zur Spaltung von H_2O_2 , die von der katalyt. Wrkg. der Metalle herrührt, sie hat auch keine Beziehung zur bacterioiden Wrkg. derselben. Die Metallhydrosole wurden durch Funkenentladung zwischen beiden aus dem betreffenden Metall hergestellten Polen in dest. W. gewonnen, auf dessen Reinheit besonderer Wert gelegt werden muß. Die Konz. jedes Metallkolloids wurde durch das Gewicht des im W. als Kolloid vorhandenen Metalls bestimmt. Das benutzte Kaninchenblut wurde mit W. bzw. kolloidaler Lsg. verdünnt u. als Fermentlsg. untersucht. Zur Best. des Katalasewertes wurden 50 ccm einer gepufferten ca. $\frac{1}{100}$ -n. H_2O_2 -Lsg. verwandt. (Acta scholae med. univ. imp., Kioto 8. 425—36; Ber. ges. Physiol. 40. 830. Ref. JUNKERSDORF.) HAMBURGER.

Shiro Takayama, *Über den Einfluß von verschiedenen Substanzen der Fettreihe in hoher Verdünnung auf die Blutkatalase.* Die Selbstzers. der Blutkatalase, deren Best. in klin. Beziehung bei den verschiedensten Erkrankungen von Wichtigkeit ist, läßt sich vermeiden, wenn bei der Herst. der zu untersuchenden Blutlsg. an Stelle des dest. W. eine etwa 0,1%ig. A.-Lsg. verwendet wird. Auch andere Alkohole der Fettreihe wie CH_3OH u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ besitzen in bestimmter Konz. eine schützende Wrkg. auf die Beständigkeit der Blutkatalase, desgleichen Ä., Formaldehyd, Acetaldehyd u. Aceton, während Butylalkohol Glycerin u. Essigsäure ohne jeden schützenden Einfluß sind. (Acta scholae med. univ. imp. Kioto 8. 437—50. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 830. Ref. JUNKERSDORF.) HAMBURGER.

Shiro Takayama, *Über den Einfluß verschiedener nichtmetallischer Kolloide auf die Blutkatalase.* Am stärksten wirkt Mastix auf die Selbstzers. der Blutkatalase schützend, auch Blutkohle, Bolus alba u. Gelatine schützen ziemlich stark, Agar u. Kaolin dagegen nur gering. Stärke u. Kieselgur erwiesen sich als indifferent. Die stark schützende Wrkg. des Mastix wird auf die Wrkg. des als Lösungsm. dienenden A. zurückgeführt. (Acta scholae med. univ. imp., Kioto 8. 451—58. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 830—31. Ref. JUNKERSDORF.) HAMBURGER.

Shiro Takayama, *Die Bedeutung einiger Gase für die Selbstzersetzung der Blutkatalase.* Bei Abwesenheit von O bleibt die Blutkatalase unverändert, sehr geringe O-Mengen bedingen eine bedeutende Zerstörung des Katalasegehaltes; N u. H üben keinen spezif. Einfluß aus. Die Beständigkeit der Katalase beim Vorhandensein dieser Elemente ist auf die Abwesenheit von O zurückzuführen. (Acta scholae med. univ. imp., Kioto 8. 459—64. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 831. Ref. JUNKERSDORF.) HAMB.

Shien Wu, Carl Tenbroeck und Chien-Pien Li, *Studien über Denaturation von Proteinen.* IV. *Über die Denaturationswirkung auf die antigenen Eigenschaften von Eieralbumin.* (III. vgl. S. 1151.) Die Antigenfähigkeit von Eieralbumin wird durch Denaturation sehr vermindert. Die ursprüngliche Spezifität von Albumin wird gestört u. eine neue Spezifität durch die Denaturation geschaffen. Eieralbumin, das durch Hitze, Alkohol, Säure oder Alkali denaturiert worden ist, weist enge immunolog. Beziehungen auf. (Chinese Journ. Physiol. 1. 277—96. Peking, Union medical College.) HAMBURGER.

Eggert Möller, *Untersuchungen über die Natur des pathologisch vorkommenden Urinzuckers.* Bei der Unters. von 17 patholog. Urinen stellt Vf. fest: in keinem Fall eine Mutarotation nach unten, in 7 Fällen keine Mutarotation, in den übrigen 9 Fällen eine kleine, aber deutliche Mutarotation nach oben. Die Kurve verlief außerordentlich ähnlich der von LUNDSGARD u. HOLBÖLL für die Neoglucose gefundenen. Scheinbar kommt bei leichteren Fällen von Diabetis Neoglucose im Harn vor, wenn auch die bisherigen Resultate zu einem sicheren Schluß noch nicht ausreichen; jedoch bildet

immer den Hauptbestandteil des Urinzuckers die α - β -Form. (Acta med. scandinav. Suppl.-Bd. 16. 503—08. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 805. Ref. HILDEBRANDT.) HAMB.

F. Rogoziński und **M. Starzewska**, *Über die Herkunft der Hippursäure im Harn der Wiederkäuer*. Die Muttersubstanzen der im Harn auftretenden Hippursäuremengen sind in den verd. k. Alkali l. Extrakten von Heu u. Stroh zu suchen, während *Lignin* ebenso wie Eiweißsubstanzen (z. B. *Casein* u. *Albumin*) im Gegensatz zu der bisherigen allgemeinen Ansicht nur eine untergeordnete Rolle bei der Hippursäure-bldg. zu spielen scheinen. (Bull. de l'acad. polonaise des sciences et des lettres Ser. B. Sciences natur. 1926. 157—75; Ber. ges. Physiol. 40. 789. Ref. WÜRZBURGER.) HAMB.

Ruggero Ascoli, *Über den Zustand der Harnsäure im Harn*. Wir kennen weder die Form, in der die Harnsäure im Harn gel. ist, noch die Gesetze, denen diese Lsg. unterworfen ist. Bzgl. der Annahme, daß eine Schutzwrkg. der kolloidalen Bestandteile des Harns auf die kolloidal gel. Harnsäure vorliegt, stellt Vf. fest, daß diejenigen Harnkolloide, die in den Benzolschaum übergehen, ohne Einfluß auf die Harnsäurelsg. sind. Auch wenn man ultrafiltrierten Harn längere Zeit sich selbst überläßt u. ihn dann durch Papier filtriert, läßt sich eine Abnahme der Harnsäure nicht nachweisen. Die Harnsäure muß demnach im Harn in molekularem oder fast molekular-dispersen Zustand enthalten sein. Auch ein etwaiges Kuppelungsprod. der Harnsäure könnte nicht kolloidal sein. (Arch. di scienze biol. 9. 152—60. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 804—805. Mailand, Univ. Ref. SCHMITZ.) HAMBURGER.

Ernst B. Salén und **B. Enocksson**, *Einige Erfahrungen betreffend die Entstehung des Urobilins des Urins*. Urobilinurie kann im Falle gewisser Leberschädigungen ganz oder zum gr. Teil enterogen sein oder nicht enterogen. Im letzteren Falle bleibt die Entleerung des Darmes ohne Einfluß. Eine patholog. enterogene Bilirubinurie kann auch bei vollem Galleabschluß durch Übertritt von Bilirubin aus dem Blut in den Darm eintreten. Auch in Fällen von hämolyt. Urobilinurie bewirkt Entleerung des Darmes eine so starke Verminderung des Urobilins, daß sie wahrscheinlich zum größeren Teil enterogen ist. (Acta med. scandinav. Suppl.-Bd. 16. 595—98. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 807. Ref. SCHULZ.) HAMBURGER.

E. Friedberger und **S. Seidenberg**, *Versuche über die ausschließliche Ernährung von Ratten mit verschiedenen Brotsorten*. Vff. prüfen den „Anschlagswert“ verschiedener Brotsorten im Rattenvers. Unter „Anschlagswert“ einer Nahrung versteht FRIEDBERGER die prozentuale Gewichtszunahme einer Ratte von ± 40 g Anfangsgewicht innerhalb von 30 Tagen, bzw. auch in längeren Zeitperioden, bei einer Aufnahme der Nahrung ad libitum. Der „Anschlagswert“ steht vielfach im Gegensatz zu den auf Grund von Analysen der Nahrungsmittel u. von Stoffwechselfers. gefolgerten Resultaten der Ernährungsphysiologie. Die von Vff. geprüften Brotsorten geben, nach den Anschlagswerten geordnet, folgende Reihe: *Klöpferbrot* > *Grahambrot* > *Schlüterbrot* > *Graubrot* > *Einback* > *Knüppel* > *Weißbrot* > *Simmsbrot* > *Schrippe* > *Zwieback*. Auffallend ist der geringe Anschlagswert des als Kräftigungsmittel u. wegen seiner leichten Verdaulichkeit, seines Gehaltes an Milch, Zucker u. Butter in der klin. Diätetik sehr geschätzten Zwiebacks. Die Ergebnisse aller dieser Verss. gelten nur für die Ratte, eine Übertragung auf den Menschen ist nicht ohne weiteres statthaft, sie können hier nur als richtungsweisend gewertet werden. (Münch. med. Wchschr. 74. 1573—77. Berlin-Dahlem, Forschungsinst. f. Hygiene u. Immunitätslehre.) FRANK.

Arthur D. Holmes und **Madeleine G. Pigott**, *Untersuchungen über den Vitaminwert von Lebertranen*. XX. *Der Einfluß des Lichts auf den Gehalt von Lebertran an Vitamin A*. (XIX. vgl. S. 1486.) Um auch dunklen Lebertransorten den begehrten blaßgelben Farbton zu geben, wurden sie dem Sonnenlicht ausgesetzt; der bei der Besonnung auftretende ranzige Geschmack u. die Vermehrung der freien Fettsäuren wurden durch Behandlung mit h. Alkali beseitigt. Bei der modernen Fabrikation von Lebertran ist ein Bleichverf. überflüssig. Tatsächlich wird der Vitaminwert durch Belichtung vermindert. Lebertran ist entweder in lichtdicht verpackten oder dunklen Flaschen aufzubewahren. (Boston med. a. surg. journ. 195. 263—65; Ber. ges. Physiol. 40. 786. Ref. WIELAND.) HAMBURGER.

Agnes H. Grant, *Der Einfluß von Calcium, Vitamin C und Vitamin D in der Nahrung auf die Durchlässigkeit des Intestinalcanals für Bakterien*. Verss. an Meer-schweinchen ergeben, daß sowohl Mangel an C-Vitamin bei Überschuß des D-Vitamins, als auch umgekehrte Mengenverhältnisse die Permeabilität gegenüber B. aertryke erhöhen. Ca-Überschuß scheint die Auswanderung der *Darmbakterien* zu begünstigen u. gleichfalls ihrer Ansiedlung in der Lunge u. Milz günstig zu sein. (Journ. of infect.

dis. 39. 502—08; Ber. ges. Physiol. 40. 785—86. Columbus, Ohio state univ. Ref. KADISCH.)

HAMBURGER.

Richard Alan Morton, Isidor Morris Heilbron und Edward David Kamm, *Das Absorptionsspektrum von Ergosterin in Beziehung zur photosynthetischen Bildung von Vitamin D.* (Vgl. S. 1437.) Bei der Bldg. von Vitamin D aus Ergosterin im ultravioletten Licht verschwindet eine selektive Absorption im Gebiet von 260—300 $\mu\mu$; dafür tritt eine neue Absorption von 230—260 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei 247 $\mu\mu$ auf. Dieses neue Band, welches mit dem Vitamin D in Beziehung steht, verschwindet bei weiterer Bestrahlung, was mit der Beobachtung übereinstimmt, daß übermäßige Bestrahlung die antirachit. Kraft des Dorschlebertrans verringert. In Übereinstimmung damit ergaben biolog. Verss. von JEPHCOTT u. BACHARACH eine hohe antirachit. Wirksamkeit des bei 247 $\mu\mu$ absorbierenden Prod. — Werden die ursprünglichen Auslöschungen bei 270—275 $\mu\mu$ (Ergosterin) u. die im Lauf der Belichtung auftretende bei 247 $\mu\mu$ (Vitamin D) als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen aufgetragen, so entstehen gerade Linien, was auf vollständigen Verbrauch der zugeführten Energie hinweist. — Die Absorptionskurven zeigen, daß bei der Bestrahlung von Ergosterin nur dann Vitamin D entstehen kann, wenn besondere Maßnahmen ergriffen werden, um die photochem. Zers. des Vitamins D zu unterdrücken. Die Hg-Lampe ist nicht besonders geeignet. — Zum Schluß der Abhandlung wird gegen einige Angaben anderer Forscher polemisiert. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2000—2005. Liverpool, Univ.)

OSTERTAG.

S. V. Telfer, *Studien über Calcium- und Phosphorstoffwechsel.* IV. u. V. Mitt. IV. *Der Einfluß freier Fettsäuren im Darm auf die Resorption und Ausscheidung der Mineralstoffe.* Vf. unternimmt eine Mineralstoffwechselanalyse bei einem 3 $\frac{1}{2}$ -jährigen Mädchen während einer Erkrankung an katarrhal. Ikterus u. stellt in der Periode der Gallenstauung u. des Anstiegs des Kotfettes eine Zunahme des Phosphats im Harn fest, in geringem Grade auch des Ca u. Mg. Umgekehrt war im Kot 2 $\frac{1}{2}$ -mal soviel Kalk wie Phosphorsäure, während sie in der Periode der Abheilung etwa in gleicher Menge vorhanden waren.

V. *Kindliche Rachitis; Ausscheidung und Resorption der Mineralstoffe und der Einfluß des Nahrungsfettes darauf.* Die Analysenzahlen bestätigen, daß auf der Höhe der Erkrankung die mangelhafte Aufnahme der Knochenmineralien mit einer reichlichen Ausscheidung von Ca, Mg u. Phosphorsäure einhergeht; meist ist dabei die Asche der Faeces prozentual vermehrt, seltener die Gesamtmenge des Stuhles bei gleichem Aschengehalt. Während des Heilungsstadiums tritt umgekehrt Verminderung des Aschengehaltes oder auch der Gesamtmenge des Stuhles ein. Stets steigt dabei die P-Ausscheidung im Harn auf Kosten des Kot-P. Eine gewisse Neigung zum Anstieg zeigen auch Ca u. Mg. Die bessere Resorption des Phosphats steht in gutem Einklang mit der Steigerung des Phosphats im Blute während der Heilung der Rachitis. Die chem. Verschiebungen sowohl im Sinne der Erkrankung wie im Sinne der Heilung sind schon früher nachweisbar als die klin. Symptome, ja selbst als charakterist. Röntgenbilder. (Quart. Journ. of med. 20. 1—6. 7—25. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 790—91. Glasgow, univ. Ref. HEUBNER.)

HAMBURGER.

Giuseppe Dellepiane, *Über die Funktion der Placenta. I. Untersuchungsreihe. Kohlehydratstoffwechsel.* III. u. IV. Mitt. III. *Über die der Placenta zugeschriebenen Enzymwirkungen beim Kohlehydratstoffwechsel.* (Vgl. Riv. ital. di ginecol. 4. 667; C. 1927. I. 2570 u. S. 1168.) Frisches, antisept. Autolyse unterworfenen Placentargewebe zeigt keine glykolyt. u. keine glykogenet., wohl aber eine beträchtliche glykogenolyt. Fähigkeit, woraus geschlossen wird, daß die Glykolyse der lebenden u. überlebenden Placenta nicht eine einfache Funktion besonderer, präexistierender Enzyme ist, sondern eine Lebensfunktion selbst ist. — IV. *Über das Verhalten von Zuckerlösungen, die mit der mütterlichen Placentarfläche während der Durchströmung des isolierten und überlebenden Organs in Berührung gebracht werden.* Die Verss. ergeben, daß die mütterliche Placentarfläche mit Hilfe einer elektiven Zelltätigkeit Zucker aufnimmt, u. daß die glykolyt. Funktion der Placenta nur gegenüber auf diesem Wege aufgenommenen Zucker wirksam wird. Danach scheint es sehr wahrscheinlich, daß die Placenta akt. den Kohlehydratstoffwechsel zwischen Mutter u. Kind reguliert. (Riv. ital. di ginecol. 5. 216 bis 240. 328—37. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 828. 829. Palermo, Univ. Ref. ZUNTZ.)

HAMBURGER.

R. W. Gerard und O. Meyerhof, *Über die mit der Nervenregung verknüpften chemischen Vorgänge.* Vf. haben manometr. u. chem. die der Wärmebildg. bei Nerven-

erregung zugrunde liegenden Stoffwechselvorgänge untersucht. Die Atmungsgeschwindigkeit steigt während der Reizperiode allmählich an u. fällt nachher allmählich ab. Diese Verzögerung stimmt mit dem Verlauf der Wärmeblgd. überein. Die Gesamtenergie für einen einzelnen maximalen Erregungsvorgang im Nerven beträgt 9×10^{-7} cal pro g bei 15° , während die dadurch ausgelöste Muskelzuckung eine Energieproduktion von 7×10^{-3} cal. pro g besitzt. Da aber etwa 25 mg periphere Nerven 4 g Muskeln innervieren, so löst der im Nerven sich abspielende energet. Prozeß im Muskel ungefähr den einmillionenfachen Energiebetrag aus. In der Ruhe wird im Nerven etwa dreimal soviel Milchsäure gebildet, als aerob der gleichzeitig aufgenommene O_2 verbrennen könnte, das Absinken der Milchsäureblgd. beruht auf Erschöpfung des Kohlenhydrats. (Naturwiss. 15. 538—39. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Inst. f. Biologie.)

E. JOSEPHY.

Benjamin Harrow, F. W. Power und C. P. Sherwin, Acetylierung. Die als Entgiftungsvorgang im Stoffwechsel des Menschen u. Kaninchens bekannte Acetylierung (Umwandlung von p-Aminobenzoesäure zu p-Acetylaminobenzoesäure; Fixierung der Acetylgruppe des beim Abbau der Nahrung gebildeten Acetaldehyd-Essigsäurekomplexes durch p-Aminobenzoesäure) wurde versucht durch bestimmte Stoffe zu beeinflussen. Es ergab sich im 24-Stdn.-Harn eine Zunahme der Acetylprodd. nach Beigabe von A. um 207%, von Tyrosin um 188%, von Acetessigäthylester um 176%, von Na-Acetat um 158%, β -Oxybuttersäure um 133%, Brenztraubensäure um 126%, Glycerinaldehyd um 118%, Histidin um 102%, Glycerin um 93%, Acetaldehyd um 81%, Olivenöl um 52%, Serin um 49%, n-Leucin um 42%, Fructose um 40%, Glykoll um 28%, Alanin um 27%, Milchsäure um 22%, Glucose um 16%, Tryptophan um 15%, Isoleucin um 12%, Sucrose um 0%. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24. 422—24; Ber. ges. Physiol. 40. 787. New York, Fordham univ. Ref. SCHULZ.) HAMB.

H. Leslie Roberts, Die Chloressigsäuren, eine biochemische Untersuchung. Nach einer einleitenden Betrachtung über die Chemie der Chloressigsäuren werden die Löslichkeitsverhältnisse von Haut, Haaren, Nägeln, lymphoidem Gewebe, Mandeln, Thymus bei verschiedenen Tempp. in Trichloressigsäure untersucht. Die flüchtigen u. (nicht flüchtigen Öle, feste Fette, niedere u. höhere Alkohole der Fettreihe, Wachse u. Stearine, Phosphatide werden besonders eingehend geprüft, da ihre Bestandteile u. Abkömmlinge in der Haut vorkommen. Mono-, Di-, Trichloressigsäure, Eisessig, Chloralhydrat, Phenol, Resorcin, Hydrophenol, Brenzcatechin, Pyrogallol, Gerbsäure, Gallussäure, HNO_3 , Pikrinsäure, Millons Reagens u. ihre Wrkg. prüft Vf. an sich selbst in langen Versuchsreihen. (Brit. Journ. of dermatol. a. syphilis 38. 323—34. 375—91. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 847—48. Liverpool, Roj. infirm. Ref. WÜRZBURGER.) HAMB.

W. F. Wenner, Die Verhinderung von Tetanie durch orale Zuführung von Magnesiumlactat. (Vgl. S. 2081.) Ständige orale Zufuhr von Mg-Lactat ist ein wirksamer Schutz gegen Tetanie bei parathyreoidektomierten Tieren. Mg hält den Ca-Gehalt des Blutes über dem Tetanieniveau, scheinbar durch Bindung des überschüssigen P. Die sedative Wrkg. von Mg vermindert die Erregbarkeit des zentralen Nervensystems. Cd-, Na- u. K-Lactat sind völlig unwirksam. (Amer. Journ. Physiol. 81. 392—404. Yale Univ.)

HAMBURGER.

Erwin E. Nelson und F. W. Thomas, Vergleich der Wirkung von Chinin und Chinidin auf glatte Muskeln. I. Die Wirkung auf den Uterus. Beide Alkaloide rufen in einer Konz. von 1:100000 ihrer Salze am Uterus eine Verstärkung u. Beschleunigung hervor; etwas höhere Konz. können auf die Bewegungen schon hemmend u. schädlich wirken. (Arch. internal. de pharmodyn et de therapie 32. 455—60. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 850. Ref. RIESSER.)

HAMBURGER.

B. Savadowski, A. Titajew, Z. Perelmutter und N. Raspopova, Einfluß von Jodpräparaten auf die Metamorphose von Axolotten. Es genügt 0,01 mg Thyroxin, um bei einem etwa 10 g schweren Axolotl bei einmaliger Injektion in die Körperhöhle die Metamorphose hervorzurufen. Thyrosin u. Tryptophan bewirken auch bei starken Dosen nur anfängliche Stadien der Metamorphose; sie besitzen wahrscheinlich keine hormonale Wrkg. dienen aber zur Synthese des Thyroxins in der eigenen Schilddrüse. Jodierte Proteine — in die Körperhöhle eingeführt — rufen bei Axolotten keine Metamorphose hervor. (Zurnal eksperimental'noj biologii i mediciny 4. 665—79 [russ.]; Ber. ges. Physiol. 40. 776. Autoref.)

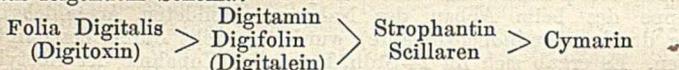
HAMBURGER.

S. Ishikawa und T. Umeda, Über die photodynamische Wirkung einiger Farbstoffe auf die Flimmerepithelien (Experiment in Gewebekultur). Verss. an Flimmer-

epithelien des Froschrachens, der im Kulturmedium mit u. ohne Zusatz von fluoreszierenden Farbstoffen kultiviert wird. *Eosin A* führt zu starker Beschleunigung der Flimmerbewegung, *Neutralrot* ruft nur bei sehr kurzer Bestrahlung starke Bewegung hervor, bei *Methylviolett* ist die Wirkungsdauer sehr kurz, *Methylenblau* gibt fast gar keine Rk. Die erregende Wrkg. scheint der Fluoreszenz parallel zu gehen. (Acta dermatol. 8. 561—74 u. dtsh. Zusammenfassung 574—76 [Japan.]; Ber. ges. Physiol. 40. 775—76. Kyoto, Univ. Ref. RENNER.) HAMBURGER.

B. Mosbacher, *Über das neue Schlafmittel „Sandoptal“*. *Sandoptal*, eine Isobutylallylbarbitursäure (Herst. Chem. Fabrik SANDOZ) bewährte sich als von schädlichen Nebenwrkkg. freies Hypnotikum. (Münch. med. Wchschr. 74. 1590. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

Hiroaki Utsunomiya, *Über die kumulierende Wirkung einiger gebräuchlicher Herzmittel der Digitalisgruppe*. Verss. an Mäusen u. Kaninchen. Die Stärke der kumulierenden Eig. der gebräuchlichen Digitalispräparate sowie auch der reinen Glykoside ergibt sich aus folgendem Schema:



(Okayama-Igakikai-Zasshi 1927. 71—88 u. dtsh. Zusammenfassung 89—90 [Japan.]; Ber. ges. Physiol. 40. 852. Ref. HÜRTHLE.) HAMBURGER.

C. A. Crivellari, *Die Empfindlichkeit nebennierenloser Ratten gegenüber gewissen giftigen Substanzen*. (Vgl. TORINO u. LEWIS, S. 2082; Compt. rend. Soc. Biologie 96. 223; C. 1927. I. 1971.) Nebennierenlose Ratten sind etwas empfindlicher gegen KCN u. Nicotin, wesentlich empfindlicher gegen Acetonitril (gegenüber n. 1:100) u. gegen Histamin (1:12.5). Die Überempfindlichkeit gegen KCN u. Nicotin verschwindet wieder. (Amer. Journ. Physiol. 81. 414—21. Buenos Aires, Inst. of Physiolog.) MEIER.

A. Winogradow, *Einfluß des Lecithins auf die Curarevergiftung*. *Lecithin*, einige Zeit nach der Curarevergiftung einverleibt, kann den Verlauf der Vergiftung entweder erleichtern, oder erschweren, je nach der Art der Lecithindosis u. seiner Einverleibung. (Zurnal eksperimental'noj biologii i mediciny 4. 657—63 [Russ.]; Ber. ges. Physiol. 40. 851. Autoref.) HAMBURGER.

Ryuzo Katagi, *Vergleichende Untersuchung der curareartig wirkenden Gifte am Skelettmuskel*. Unter Giften, die vor der totalen Lähmung der Nervenendigungen den Muskel angreifen, unterscheidet man eine Gruppe, die auf den Muskel zuerst erregend wirkt u. eine andere, die auf ihn nur eine lähmende Wrkg. ausübt. Zur ersteren gehören *Brucin*, *Strychnin*, *Guanidin*, *Atropin*, *Tetramethylammonium*, *Atophan*, *Na-Salicylat* u. *Thebain*. Nach der Größe des Abstandes von den nervenlähmenden Konz. bis zu den muskellähmenden, also nach der Größe der Wirkungszone der curareartigen Wrkg., ordnen sich die geprüften Gifte in folgender Reihe: Tetramethylammonium > Brucin > Strychnin > Acetylcholin > Guanidin > Tetrodotoxin > Adrenalin > Atropin > Tyramin, K, Tetraäthylammonium > Na-Salicylat, Thebain, Atophan. (Okayama-Igakikai-Zasshi 1927. 213—30 [Japan.]; Ber. ges. Physiol. 40. 851. Autoref.) HAMBURGER.

David I. Macht, *Über die Toxikologie von Kohlenoxyd*. Die Giftigkeit von CO in Form von CO-Hämoglobin gegenüber jungen Pflänzchen von *Lupinus albus* wird festgestellt; die Pflänzchen, welche in Lsgg. von n. Blut u. n. Hämoglobin ein bestimmtes Wachstum zeigen, werden in Lsgg. von CO-Hämoglobin in ihrem Wachstum stark gehemmt. (Science 66. 198—99. Baltimore-Maryland.) HAMBURGER.

Roger Douris, *Resistenz der der Wirkung von Kohlenoxyd ausgesetzten Blutkörperchen*. Die Resistenz von Erythrocyten gegen Hypotoniehämolyse ist nach Vergiftung mit CO gemindert, wird aber durch O-Durchleitung wieder n., sogar etwas größer als n. Diese Tatsache trägt zur Rechtfertigung der therapeut. Verwendung von O bei CO-Vergiftungen bei. Die hämolyt. Wrkg. spezif. Antisera wird durch CO nicht beeinflusst. (Bull. de l'acad. de med. 97. 317—18; Ber. ges. Physiol. 40. 797. Ref. PLATTNER.) HAMBURGER.

A. S. Minot, *Verteilung von Arsenik in tumortragenden Mäusen*. Zur As-Best. in Mäusetumoren wurde folgende Methode benutzt: das organ. Material wird in konz. HNO₃ aufgelöst, die Lsg. auf dem Sandbade 2—3 Stdn. gekocht, 1—2 cem konz. As-freie H₂SO₄ zugesetzt u. ab u. zu, wenn weiße Dämpfe aufsteigen u. Verkohlung

von organ. Material eintritt, werden 1—2 ccm konz. HNO_3 zugesetzt, bis das Erscheinen weißer Dämpfe ohne Verkohlung die Zerstörung der organ. Materie anzeigt. Überschüssige H_2SO_4 wird abgedampft, der Rückstand zur Neutralisierung der HNO_3 mit ca. 15 ccm gesätt. Ammonoxalatlg. behandelt, rasch zur Trockne verdampft, ohne daß weiße Dämpfe aufsteigen. Zur Neutralisierung der vorhandenen H_2SO_4 wird gesätt. NaHCO_3 -Lsg. zugesetzt, auf annähernd 50 ccm aufgefüllt, Stärke zugesetzt, mit J-Lsg. titriert. — Jedes verwendete As-Präparat gelangte in den Tumor. Aber die gewonnenen Resultate machen es unwahrscheinlich, daß das As irgendeine zerstörende Wrkg. auf Krebsgewebe ausübt. (Journ. of cancer research. 10. 293—308. 1926; Ber. ges. Physiol. 40. 846—47. Boston, Harvard med. school. Ref. LÖWENSTÄDT.) HAMB.

Ernst Paulsen, *Über die Verwendung von Dilaudid bei Lungentuberkulose*. Klin. Bericht. Das Dilaudid bewährte sich als schmerz- u. hustenstillendes Mittel bei Tuberkulösen. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 1516. Alland, Heilanstalt.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Max Meyerhof, *Eine 5000 Jahre alte wässrige Lösung*. Mitteilung über eine in einem ägypt. Grabe gefundene Konservierungsfl., bestehend aus einer 3 $\frac{0}{10}$ ig. wss. Lsg. von NaCl mit Verunreinigungen von Na_2SO_4 , die die Ägypter in der Frühzeit als Konservierungsmittel für die inneren Organe ihrer Toten verwandten. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 10. 336—37. Cairo.) SIEBERT.

S. Shilinski, *Einige Angaben über die Ausbeute von Mandelöl aus Bittermandel*. Aus Mandelkernen kann 27—40 $\frac{0}{10}$ Mandelöl ausgepreßt werden. Die Mandeln mit feinen Schalen scheinen ärmer an Öl zu sein, als die mit dicken Schalen. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lief. 8. 30—32. 1923.) BIKERMAN.

—, *Avenyl (2-Myristoxymercuri-3-oxybenzaldehyd)*. Das Präparat aufgelöst in Hydrocarpusöl wird mit Erfolg zur Behandlung der Lepra bei positiver Wassermannrk. angewandt. Es ist nicht giftig, kann leicht subcutan injiziert werden u. wird als „Hypoloid“ von der Firma BURROUGHS WELLCOME & Co. in den Handel gebracht. (Chem. News 134. 389.) E. JOSEPHY.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Weyland**, Elberfeld), *Darstellung eines eiweißhaltigen Produkts aus dem Milchsaft von Ficusarten*, darin bestehend, daß man den Milchsaft wurmtreibend wirkender Ficusarten oder das durch Koagulation daraus erhaltene Prod. mit organ. Lösungsm., wie PAe., CS_2 oder CCl_4 , erschöpfend extrahiert. — Als Rückstand erhält man hierbei den wirksamen Anteil als eiweißhaltiges, trockenes, in W. l., gut resorbierbares u. sehr stark abtötend auf Würmer wirkendes Pulver, das frei von Kautschuk ist. Z. B. wird ein Milchsaft von *Ficus glabrata* mit Aceton versetzt, die abgeschiedene zähe M. von der übrigen Fl. getrennt u. bei einer Temp. nicht über 30° mit PAe. erschöpfend extrahiert. Man erhält ein hellbräunliches, leicht zerreibliches, in W. l. u. aus der wss. Lsg. durch Aceton oder A. fällbares Pulver. — Man kann auch den Milchsaft von *Ficus glabrata* mit PAe. überschichten u. unter stetem Ersatz des mit Harzstoffen gesätt. PAe. unter Rühren solange behandeln, bis die wss. Fl. nahezu klar geworden ist. Diese wird dann im Vakuum bei 30° nicht übersteigenden Temp. zur Trockne gebracht u. das hellbraune Pulver gegebenenfalls nochmals mit PAe. behandelt. (D. R. P. 448 948 Kl. 12 p vom 22/11. 1924, ausg. 1/9. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Hermann Weyland**, Elberfeld, *Darstellung eines eiweißhaltigen Produkts aus dem Milchsaft von Ficusarten*. (A. P. 1 616 291 vom 2/9. 1925, ausg. 1/2. 1927. D. Prior. 21/11. 1924. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Darstellung eines eiweißhaltigen Produkts aus dem Milchsaft von Ficusarten*. (E. P. 243 325 vom 27/10. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. D. Prior. 21/11. 1924. — vorvorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

P. Bost, Hohenneuendorf, *Chirurgische Verbandstoffe*. Gespinnste oder Gewebe aus tier. Fasern werden gewaschen, entkeimt u. mittels Formalin, CrO_3 , Jodlsg. o. dgl. gehärtet. Wenn nötig, wird Fett entfernt u. die Fasern gerobt. Die versponnenen Fasern können auch vulkanisiert u. zusammengedreht werden. (E. P. 274 493 vom 15/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 15/7. 1926.) KÜLLING.

British Dyestuffs Corp. Ltd., T. H. Fairbrother und A. Renshaw, Manchester, *Desinfektionsmassen*. Aus Auramin o. dgl., Gips u. Kieselgur oder einem festen flüchtigen Stoff, wie $C_{10}H_8$, werden, gegebenenfalls unter Zusatz von NaCl, Blöcke gepreßt, welche vorzugsweise zur Desinfektion der Wasserbehälter in Aborten dienen sollen. Man kann auch einen Hohlkörper aus Kieselgur herstellen u. diesen mit der Mischung von Auramin u. Gips füllen. (E. P. 274 187 vom 14/4. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KÜHLING.

Annuario generale delle specialità chimico farmaceutiche. Anno I, 1927 di Achille Sacchiero. Milano: A. Sacchiero 1927. (556 S.) 16^o. L. 25.—

Arthur Dermont Bush, A textbook of pharmacology. Philadelphia: Blakiston 1927. (191 S.) 8^o. Lw. § 2.—

Otto Seifert, Die Nebenwirkungen der Arzneimittel. 2. Aufl. [Nur] Nachtr. 4. Leipzig: C. Kabitzsch 1927. (S. 333—376). 4^o. = Würzburger Abhandlungen aus d. Gesamtgebiet d. Medizin. N. F. Bd. 4. H. 10. Der ganzen Reihe Bd. 24. M. 2.25; Vorzugspr. M. 1.80.

Georg Sobernheim, Leitfaden für Desinfektoren. 5. Aufl. erw. u. neu bearb. v. Erich Seligmann. Halle <Saale>: C. Marhold 1927. (69 S.) 8^o. M. 1.40.

Alexander Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie. 3. Bde. (64 Lfg.) und General-Register (4. Lfg.). Leipzig: Chr. H. Tauchnitz 1909—1927. gr. 8^o. Bd. 1.: Allgemeine Pharmakognosie. 2 Abteilungen. (VIII + X + 1072 S.) Abt. 1. 1909. Abt. 2. 1910. Bd. 2. Spezielle Pharm. 2. Abt. (XII + XII + 1626 S.) Abt. 1. 1912. Abt. 2. 1917. Bd. 3. Spez. Pharm. 2. Abt. (X + XII + 1176 S.) [M. 48.—, geb. M. 56.—]. Abt. 1. 1923. Abt. 2. 1925. General-Register zu Tschirchs Handbuch der Pharmakognosie. Hrsg. von EDUARD REMY... (IV + 252 S.) 1927. [M. 14.—, geb. M. 16.50.]

G. Analyse. Laboratorium.

Irving A. Cowperthwaite, *Eine bequeme Thermostatenheizung*. Vf. benötigte eine Heizung, die kein Licht aussendet, vom Bade isoliert ist u. W. nicht zers. u. trübe macht. Er empfiehlt einen Graphitwiderstand, der durch Einfüllen u. Festklopfen von Graphit in ein 40 cm langes u. 3 mm weites U-Rohr aus Pyrexglas dargestellt ist u. 270 Ohm Widerstand besitzt; Kontakt wurde durch zugespitzte Kupferdorne, die mit Federn angedrückt wurden, erzielt. Die Temp. ließ sich innerhalb 0,012^o konstant halten. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 2255. New York, Rockefeller-Inst. für Medizin. Forschung.) KLEMM.

E. Schilow, *Eine Schnellmethode zur Prüfung und Eichung von kleinen Büretten*. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 4. 541—43. — C. 1927. I. 1342.) BIKERMAN.

—, *Neue Stoßdämpfer für Analysen- und Präzisionswaagen*. Die Stoßdämpfer bestehen in ihrem unteren Teil aus einer Gummischeibe, auf welcher eine Metallplatte nebst Bohrung für die Füße der Waage aufgesetzt ist, die sich infolge ihrer Konstruktion fest auf die Gummischeibe aufsaugt. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen 26.) SIEBERT.

A. G. Kuhlmann, *Schnellextraktion*. Vf. beschreibt einen neuen Extraktionsapp., der billig u. schnell arbeitet. Da die ganze Apparatur aus Glas hergestellt werden kann, lassen sich auch starke Säuren zum Extrahieren verwenden. (Ztschr. analyt. Chem. 72. 20—27. Moskau.) WINKELMANN.

—, *Trockenschrankaufsatz für elektrische Muffelöfen für Laboratoriumszwecke nach Dr. Melzer, Bremen*. Angaben über eine Kombination von Muffelöfen u. Trockenschrank der Firma STRÖHLEIN & Co.; der App. gewährt durch seine vorzügliche Wärmeisolation die Möglichkeit der Aufstellung in jedem Arbeitsraum, ohne eine Erhöhung der Zimmertemp. zu verursachen. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen 21.) SIEBERT.

A. Ssiwolobow, *Verfahren um aus zwei oder mehreren Behältern die darin befindlichen verschiedenen Flüssigkeiten als einen Strahl des Gemisches in gewünschten Mischungsverhältnissen herauszulassen*. Die beiden Fl. füllen 2 Schenkel eines U-Rohrs aus. Die Höhen der Fl.-Säulen sind so einreguliert, daß sie aus einer am unteren Ende eines Schenkels angebrachten Öffnung im gewünschten Verhältnis herausfließen. Die Trennungsfäche der Fl. bleibt stets auf dem Niveau der Öffnung. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 4. 543—45.) BIKERMAN.

John C. Hubbard und Alfred L. Loomis, *Ein Schallinterferometer für Flüssigkeiten*. Vff. haben ein Schallinterferometer konstruiert, mit dem die Geschwindigkeit

der Kompressionswellen in kleinen Fl.-Mengen mit einer Genauigkeit von 1 auf 3000 gemessen werden kann. Als Strahlenquelle dient dabei eine piezoelektr. Quarzplatte, die man derart oszillieren läßt, daß sie Wellen von 3—8 mm Länge erzeugt. Auf die Quarzplatte wird das kleine Gefäß mit der Fl. gebracht, in der sich parallel zur Quarzplatte eine Platte befindet, welche die Wellen reflektiert u. deren Entfernung durch eine Mikrometerschraube so reguliert werden kann, daß stehende Wellen entstehen. An jedem Knotenpunkt löscht ein kleines Neonlicht, das mit dem Stromkreis gekoppelt ist, aus. Es wurden damit die Schallgeschwindigkeiten in dest. W., verd. NaCl-Lsgg., Hg, CS₂ u. Chlf. gemessen. (Nature 120. 189. New York.) E. JOSEPHY.

Jitendra Nath Rakshit, Voraussetzungen bei den Messungen der Hydratation von Substanzen in wässrigen Lösungen. Die bei den verschiedenen Methoden zur Best. der Hydratation gemachten Annahmen werden dargelegt. In allen Fällen, wo 2 Körper in einer Lsg. gel. sind, wurde bei Hydratationsmessungen vorausgesetzt, daß die Moll. in der Lsg. nicht miteinander reagieren oder sich gegenseitig auflösen, sondern daß sie sich wie ein mechan. Gemisch verhalten. (Chem. News 134. 289—91. Ghazipur [Ind.].) E. JOSEPHY.

Heinz Klinkhardt, Messung von wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelktronen. Es wird eine Methode ausgearbeitet, mit der spezif. Wärmen bei hohen Tempp. gemessen werden sollen. Die Wärme wird hierbei durch Elektronenbombardement zugeführt. Die gesamt zugeführte Energie beträgt dann $E = it(V_k + V + V_a)$ Joule. (Hierin bedeutet V die angelegte Spannung, V_k u. V_a Korrekturen. V_k wird verursacht dadurch, daß die Elektronen beim Verlassen des Glühdrahts eine mittlere therm. Energie besitzen von $V_k = 2 k/e T_k$. Außerdem wird beim Eintreten der Elektronen in die Anode potentielle Energie von der Größe V_a Volt als Kondensationswärme frei.) Die spezif. Wärme beträgt also $M C p = it V M / 4,185 C \Delta T$ cal/Mol Grad. Nach diesem Prinzip wird eine Apparatur konstruiert, mit der spezif. Wärme zwischen 100 u. 1000° gemessen werden. Es werden die folgenden Substanzen untersucht u. die Vers.-Daten graph. aufgetragen: Cu, Pb, Salmiak, Fe, Ni u. eine Fe-Mn-Legierung. Bei der Besprechung der Fehlerquellen u. der anzubringenden Korrekturen hält Vf. die Ergebnisse bis 200° auf 0,9%, bei 950° auf 2,1% sicher. Die Methode eignet sich nur für vorher im Vakuum geschmolzene Metalle, da bei Freiwerden von okkludierten Gasresten Energieverluste auftreten, die die Mol.-Wärme zu hoch erscheinen lassen. (Ann. Physik [4] 84. 167 bis 199.) BENJAMIN.

Erich Laue, Korrekturen für die Bestimmung von Ionenkonzentrationen in sehr verdünnten Hydroxydlösungen. Das n. Leitfähigkeitswasser ($K_w = 1,20 \cdot 10^{-6}$) enthält noch Verunreinigungen, die sich beim Arbeiten mit sehr verdünnten Lsgg. störend bemerkbar machen. Dies kann vermieden werden durch Benutzung von Ultraleitfähigkeitswasser ($K_w = 0,06 \cdot 10^{-6}$). Das Arbeiten mit Ultraleitfähigkeitswasser läßt sich nach Vf. vermeiden, wenn man bei Berechnung der Resultate Korrekturen anbringt. Da die einzige Verunreinigung, die gutes Leitfähigkeitswasser besitzt, im Geh. an Kohlensäure besteht, so lassen sich, wenn bei den Verss. berücksichtigt wird, daß das W. in Gleichgewicht mit n. reiner Luft steht, die Korrekturen anbringen. Es muß also bei der Best. von Ionenkonz. in sehr verdünnten Hydroxydlsgg. die im n. Leitfähigkeitswasser enthaltene Kohlensäure berücksichtigt werden. Dies erfordert bei Hydroxydlsgg. unveränderlichen Gehaltes eine stark positive Korrektur an der gemessenen spezif. Leitfähigkeit. Handelt es sich um Hydroxydlsgg. mit Bodenkörper, so wird die an der Leitfähigkeit anzubringende Korrektur sehr klein. Bei der Best. des Hydroxydations müssen stark negative Korrekturen angebracht werden, die bei sehr schwer löslichen Hydroxyden ziemlich hoch sind. Vf. leitet in der Arbeit diese anzubringenden Korrekturen ab u. bespricht ihre Anwendbarkeit auf rein wss. Lsgg., für Lsgg. mit Alkalizusatz u. solche mit Neutralsalzzusatz. Die Berechnungen werden an Verss. mit AgOH bestätigt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165. 305—24.) BENJAMIN.

I. Shukow, Blanke Elektroden zur p_H- und Leitfähigkeitsmessung. Bei der Messung der [H⁺] hat Vf. gute Resultate mit Pt-Elektroden erzielt, welche elektrolyt. mit Au u. mit einer ganz dünnen, blanken, metall. Schicht von Pt, Ir, Rh oder Pd bedeckt waren. Ein konstantes Potential wurde mit diesen Elektroden schneller erreicht als mit denselben Metallen in Form schwarzer Beläge. Bei Leitfähigkeitsmessungen erwiesen sich mit Au u. metall. Pt überzogene Elektroden solchen überlegen, die mit Pt-Schwarz bedeckt waren. Mit Au u. Rh überzogene Elektroden waren für diese

Messungen weniger geeignet. — Mit Au u. metall. Pt überzogene Pt-Folie wirkt auf ein Gemisch von H_2 u. O_2 katalyt., während Ir, Rh u. Pd unter denselben Bedingungen gar nicht oder nur schwach wirken. (Nature 120. 14. Leningrad, Univ.) E. JOSEPHY.

—, *Ultra-Bestrahlungsapparat (System Buhtz)*. Bestrahlungsapp. von universeller Verwendbarkeit, bei dem sowohl pulverförmige wie auch fl. Substanzen, auch Schmelzen von Fetten u. Wachsen in genau abmeßbaren Schichten bei genau zu regulierenden Temp. durch den Strahlungsbereich geführt werden können, derart, daß auch der Abstand von der Emissionsquelle regulierbar ist u. daß jedes einzelne Teilchen der Substanz in derselben Zeit bei gleichem Abstand u. gleicher Temp. vorübergeführt wird. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App.- u. Maschinenwesen 25.) SIEBERT.

J. H. Shaxby, *Ein Spektrometer mit doppeltem Kollimator zum Gebrauch in der physiologischen Optik*. Mit dem vom Vf. beschriebenen App. kann folgendes untersucht werden: die Unterschiedsempfindlichkeit für Lichter verschiedener Wellenlänge durch Vergleich der übereinander liegenden Felder; bei Benutzung nur eines Kollimators Feststellung der einfarbigen Bezirke im Spektrum nach EDRIDGE GREEN durch Verbreiterung der entsprechenden Spalten. Ferner kann der Kontrasteinfluß untersucht werden, wenn z. B. die Intensität bei gleicher Wellenlänge in der einen oder anderen Gesichtshälfte gesteigert bzw. herabgesetzt wird. Solche Unterss. können an Farbensüchtigen gemacht werden. (Quart. Journ. of exp. physiol. 16. 373—78; Ber. ges. Physiol. 40. 823. Cardiff, physiol. Inst. Ref. BRÜCKNER.) HAMBURGER.

Edison Pettit, *Durchlässigkeitseigenschaften einiger Strahlungsfiler*. Vf. gibt in Kurven die Strahlungsdurchlässigkeit von 49 Lichtfiltern verschiedenster Art von 0,2—2,4, bei einigen bis $8,0 \mu$. Besonders besprochen werden die Verhältnisse bei Celluloid, Flaschenglas u. Au- u. Ag-Filtern. (Astrophysical Journ. 66. 43—58. Mt. Wilson Observ.) R. K. MÜLLER.

A. Andant, *Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie auf die Untersuchung organischer Verbindungen*. Visueller Vergleich der Fluoreszenzspektre ist ungenau u. unempfindlich. Vf. photographiert die Spektre u. photometriert die Aufnahmen. Man kann dann z. B. scharf unterscheiden Olivenöl vom Vaselineöl, deren Fluoreszenz dem bloßen Auge gleich erscheint; frisches Ricinusöl vom ultraviolett belichteten; rohes vom raffinierten Olivenöl. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1068—70.) BKM.

G. Kurdjumow, *Eine Verfeinerung der Debye-Scherrerschen Methode für die Untersuchung der Krystallstruktur*. Vf. untersucht den Einfluß der Größe des Röntgenstrahlenbündels u. der Dicke des Objekts auf die Breite der Linien im DEBYESCHEN Röntgenogramm. Es wird eine Blende angegeben (zwei zueinander senkrechte Schlitze, von denen der eine dem Objekt parallel, der andere senkrecht dazu ist), mit deren Hilfe man Linien von etwa 0,15 mm Breite erhalten kann. Bei Verwendung der angegebenen Blende ist eine nicht unwesentliche Verlängerung der Expositionszeit erforderlich. (Ztschr. Physik 43. 921—33. Leningrad, Physik.-Techn. Inst.) LESZYNSKI.

S. Frolow und K. Swetljakow, *Eine colorimetrische Methode der Bestimmung reduzierender Substanzen*. Die reduzierende Substanz wird mit der Fehlingschen Lsg. gekocht. Das ausgeschiedene Cu_2O wird aber nicht gewogen, sondern das Filtrat wird in NH_3 gel. u. colorimetriert. Die Konz. des Filtrats darf nicht unter 0,09 mg Cu/ccm liegen. Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend ($\pm 0,6\%$). (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] 4. 545—47. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

Rossée und von Morgenstern, *Die schnelle und einfache Ausführung colorimetrischer p_H -Messungen bei starkgefärbten, zähen oder trüben Produkten mit der Tüpfelapparat nach Dr. Tödt*. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App.- u. Maschinenwesen 22—23. — C. 1927. II. 138.) SIEBERT.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Ludwig Moser, *Eine maßanalytische Trennungsmethode des Selen und Tellurs*. Richtigstellung einiger Voraussetzungen in der von LITTMAN (S. 140) beschriebenen Trennungsmethode. (Chem.-Ztg. 51. 729.) SIEBERT.

Naoto Kameyama, *Bestimmung des Chlorids in Gegenwart von Ferrocyanid*. Zur Best. von kleinen Mengen Chlorid neben größeren Mengen Ferrocyanid wird das letzte durch Fällung mit $ZnSO_4$ -Lsg. aus der Lsg. entfernt u. im Filtrat das Chlorid direkt elektrometr. mit $AgNO_3$ titriert. (Chem. News 134. 301—02. Tohoku, Imp. Univ.) E. JOSEPHY.

Jerome Martin, *Die volumetrische Bestimmung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation mit Cer (IV)-Sulfat in saurer Lösung.* Nach SOMMER u. PINCAS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48. 1963; C. 1916. I. 35) findet in saurer Lsg. folgende Rk. statt:

$$2 \text{Ce}^{++++} + 2 \text{N}_3\text{H} = 3 \text{N}_2 + \text{Ce}^{+++} + 2 \text{H}^+$$

Vf. basiert hierauf ein Verf. zur Titration von N_3H , indem er einen Überschuß von schwefelsaurer Ce (IV) (SO_4)₂-Lsg. einwirken läßt u. das von dem Überschuß aus KJ in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Um den Sauerstoff-Fehler auszuschalten, wird das Rk.-Gefäß mit CO_2 oder N_2 ausgespült, mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der N_3H benutzt man eine Flasche mit eingeschlifffenen Stopfen, in die die saure Ce-Salzlsg. schnell gegeben wird. Unter diesen Vorsichtsmaßnahmen ist die Rk. auf 0,1% genau. NH_4^+ -Ionen sind ohne Einfluß, Hydrazin stört, doch kann die N_3H leicht in saurer Lsg. abdestilliert werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 2133—36. Berkeley, Univ.)

KLEMM.

L. Murawlew, *Zur Frage der Überführung von Alkalichloriden in Carbonate durch Einwirkung von Oxalsäure.* Vf. hat durch eingehende Verss. festgestellt, daß sich NaCl u. KCl durch Glühen mit Oxalsäure nicht quantitativ in Carbonate umwandeln lassen, so daß diese Methode zur indirekten Best. von Alkalien unzuverlässig ist. (Ztschr. analyt. Chem. 72. 15—19. Moskau, Silicat-Inst.)

WINKELMANN.

G. Jander und O. Pfundt, *Eine titrimetrische Bestimmung des Kaliums.* Vff. fällten K mit Natriumperchlorat u. beobachteten die Änderung der Leitfähigkeit, u. zwar mittels eines Thermokreuzes, dessen Spannung an einem Galvanometer abgelesen werden kann. Die Apparatur, welche demnächst von der Firma Gebr. RÜHSTRAT, Göttingen, in den Handel gebracht werden soll, ist in der Arbeit eingehend beschrieben. Es wurden Verss. über die Proportionalität zwischen einpipettierter KCl-Menge u. Reagensverbrauch angestellt, die in dem untersuchten Bereich (die K-Menge wurde um 20% variiert) zufriedenstellende Resultate zeigten. Beimengungen, wie NaCl, MgSO_4 u. CaCl_2 , verursachten keine Störung. Zum Schluß wurden einige techn. Kalisalze analysiert. (Ztschr. analyt. Chem. 71. 417—34. Göttingen, Univ.)

WINKELMANN.

H. Brintzinger und F. Rodis, *Die Bestimmung von Sulfid, Thiosulfat und Schwefel neben Carbonat in wasserunlöslichen Carbonaten, insbesondere technischem Bariumcarbonat.* Vff. haben ein Verf. zur Best. der im techn. Bariumcarbonat als Verunreinigung enthaltenen S-Verbb. ausgearbeitet. 1. Zur Sulfidbest. wird das Carbonat mit einer Säure versetzt, der freiwerdende H_2S mittels CO_2 in eine Vorlage hinübergetrieben, welche Cadmiumacetatlsg. enthält. Das hierin ausfallende Sulfid wird dann jodometr. bestimmt. 2. Wird Bariumcarbonat mit $1/100$ -n. Jodlsg. u. dann mit HCl versetzt, so erhält man durch Rücktitration mit $1/100$ -n. Natriumthiosulfatlsg. die für die Oxydation des im Carbonat enthaltenen Sulfids u. Thiosulfats notwendige Menge Jod. Aus der Differenz von 1. u. 2. ergibt sich die Verunreinigung mit Thiosulfat. 3. Zur Best. des elementaren S wird die für die Best. des Sulfids mit H_2SO_4 umgesetzte noch h. Probe in $1/100$ -n. KMnO_4 -Lsg. eingegossen. Durch Rücktitration mit $1/100$ -n. Oxalsäurelsg. findet man die Menge KMnO_4 , welche verbraucht wurde, um den von vornherein im Bariumcarbonat enthaltenen S u. den aus Bariumthiosulfat sich bildenden S zu oxydieren. Da aber das Thiosulfat schon vorher bestimmt wurde, kann man den elementaren S leicht berechnen. 4. Der BaCO_3 -Geh. von techn. Bariumcarbonat wird erhalten, indem man durch Auflösung einer Probe in einem gemessenen Überschuß von HCl u. Rücktitration mit NaOH die Summe $\text{BaCO}_3 + \text{BaS} + \text{BaS}_2\text{O}_3$ bestimmt u. von der hierfür gebrauchten Maßfl. die nach 2. gefundene, der Summe von $\text{BaS} + \text{BaS}_2\text{O}_3$ äquivalente Menge Maßfl. abzieht. — Durch einige anschaulich beschriebene Spezialapp. wird ein genaues Arbeiten gewährleistet. (Ztschr. analyt. Chem. 71. 434—41. Jena, Univ.)

WINKELMANN.

P. Oberhoffer und E. Ammann, *Ein Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Roheisen und Stahl.* (Vgl. Stahl u. Eisen 46. 1047; C. 1926. I. 448.) Die Best. von Mn u. Fe-Oxydul in Roheisen u. Stahl nach dem Bromverf. ergibt sich als nicht einwandfrei, da ein Lösen des FeO in der verwendeten Lsg. abhängig ist von der Konz. der Lsg., der Lösungsdauer u. -temp. u. ein vollständiger Angriff des MnO stattfindet. Dagegen eignet sich das Verf. bei Innehaltung bestimmter Arbeitsvorschriften gut zur Best. der Gesamtkieselsäure u. der Tonerde in Roheisen u. Stahl. (Stahl u. Eisen 47. 1536—40. Aachen.)

EISNER.

W. H. Cone und L. C. Cady, *Diphenylamin als qualitatives Reagens für Zink.* Vff. empfehlen zum Nachweis von Zn neben Cr im Gange der qual. Analyse, die essig-

saure Lsg., die Zn u. Cr enthält, mit 5 Tropfen einer Lsg. von 1 g Diphenylamin in 100 ccm Eisessig u. 5 ccm einer 0,5%₁₀ig. $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. zu versetzen. Es entsteht eine grüne, bei größeren Mengen dunkelpurpurne Färbung. Die Anwesenheit nicht allzu großer Mengen Cr stört nur dann, wenn man Diphenylaminsulfat statt der freien Base selbst verwendet; sonst bewirkt Chromat nur, daß die Färbung braun wird. Nur bei langem Stehen kann sich die Chromatlg. auch bei Abwesenheit von Zn dunkel färben. — Vff. geben an, daß durch Verwendung von Diphenylamin bei der Analyse die Al-Fe-Gruppe schneller erledigt werden kann, u. daß der Nachweis empfindlicher ist als die Kobalt-Zinkprobe. Auch kann der Betrag an Zn nach der Tiefe der Färbung geschätzt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2214—15. Moscow, Univ. Chem. Dep.)

KLEMM.

G. Spacu und **J. Dick**, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Nickels*. (Vgl. S. 300 u. 854.) Das Ni bildet in pyridin- u. alkalirhodanidhaltiger Lsg. eine Komplexverb. u. läßt sich quantitativ als $NiPy_2(SCN)_2$ fällen u. zur Wägung bringen: Man versetzt die auf etwa 100 ccm verdünnte Ni-Lsg. (ca. 0,1 g Ni) mit 0,5 g Ammonrhodanid, erhitzt zum Sieden u. fällt mit 1 ccm Pyridin, wobei sich die Komplexverb. als himmelblauer Nd. abscheidet. Nach dem Erhalten wird durch einen Filtertiegel filtriert, 4—5-mal mit ammonrhodanid- u. pyridinhaltigem A., dann mit pyridinhaltigem absol. A. u. schließlich mit pyridinhaltigem Ä. ausgewaschen, im Vakuum-exsiccator bei Zimmertemp. getrocknet u. gewogen. Die Methode ist anwendbar in Ggw. von Ammonsalzen, Alkalien, Erdalkalien, Mg u. Hg. (Ztschr. analyt. Chem. **71**. 442—46.)

WINKELMANN.

Eugen Schweitzer, *Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Blei in Wismut*. III. Mitt. (II. vgl. S. 1595.) Es wird die Emissionsspektralanalyse zur quantitativen Best. von Bleimengen in Metallen auf eine Best. von Bi bei Bleizusätzen angewendet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**. 364—70.)

BENJAMIN.

Erich Müller und **Herbert Hentschel**, *Schnellmethode zur Trennung von Silber und Blei auf potentiometrischem Wege*. Es wurde durch Titration mit einer gestellten NaCl-Lsg. an einer Silberindicateurelektrode bis zum Potentialsprung der Geh. an Silber, u. dann in derselben Lsg. mit einer gestellten Ferrocyankaliumlg. u. einer Platinindicateurelektrode der Geh. an Blei ermittelt. Die Analyse läßt sich in wenigen Minuten ausführen. Größere Nitrat- u. Acetatmengen stören. Deswegen muß ein Überschuß von HNO_3 vertrieben werden, falls man eine Bleisilberlegierung in der letzteren gel. hat. (Ztschr. analyt. Chem. **72**. 1—5. Dresden, Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie.)

WINKELMANN.

H. Kubina und **J. Plichta**, *Eine neue empfindliche Reaktion auf Wismut*. Versetzt man eine $BiCl_3$ - oder $Bi(NO_3)_3$ -Lsg. in der Hitze mit Dimethylglyoximlg. u. dann mit NH_3 bis zur stark alkal. Rk., so fällt alles Bi als gelber Nd. aus, während $Bi_2(SO_4)_3$ -Lsgg. nur eine weiße Fällung geben. Geringe Mengen Bi sind mit einer Empfindlichkeit von 1:70 420 durch schwache Gelbfärbung zu erkennen. In Ggw. von Tartraten u. Weinsäure entsteht kein Nd. (Erkennung von Ni neben großen Mengen Bi). As, Sb, Sn, Co, Mn u. Fe(III) stören die Rk. ebenfalls. (Ztschr. analyt. Chem. **72**. 11—14. Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.)

WINKELMANN.

Wilhelm Strecker und **Alfred Herrmann**, *Über die titrimetrische Bestimmung des Wismuts*. Es werden 3 neue Methoden zur titrimetr. Best. des Wismuts beschrieben: 1. Heiße Wismutnitratlg. wurde mit Dinatriumphosphat gefällt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mit W. gut ausgewaschen u. das Filtrat nach Zugabe von Phenolphthalein mit soviel NaOH versetzt, daß eben der Umschlag eintrat. Dann wurden 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumacetatlg. hinzugefügt, mit 50 ccm $AgNO_3$ -Lsg. gefällt u. das überschüssige Ag nach VOLHARD zurücktitriert. Die aus dem auf diese Weise ermittelten Phosphatüberschuß errechneten Bi-Werte stimmten mit den theoret. gut überein. 2. Wismutnitratlg. (25 ccm) wurde bis zur Trübung mit NH_3 versetzt, dann mit verd. HCl angesäuert u. erhitzt. Darauf wurde zur sd. Fl. langsam konz. HCl bis zur Klärung gegeben, u. schließlich 200 ccm h. W., wodurch das Bi als $BiOCl$ abgeschieden wurde. Nach dem Filtrieren u. Waschen wurde der Nd. in HNO_3 gel. u. das Cl nach VOLHARD titrimetr. bestimmt. 3. Aus h. Wismutnitratlg. wurde durch Zugabe von Mg-Spänen das metall. Bi abgeschieden. Dann wurde — um das Mg aufzulösen — Ammonsulfatlg. zugegeben u. erhitzt, bis der Geruch nach NH_3 verschwunden war. Das abfiltrierte u. gewaschene Bi wurde nun in einem mit CO_2 gefüllten Kölbchen mit salzsaurer Ferrichloridlg. übergossen, worin es sich beim Er-

wärmen löste. Das hierbei gebildete Ferrochlorid wurde nach Zugabe von *Mangansulfat-Phosphorsäure*lsg. mit KMnO_4 titriert. (Ztschr. analyt. Chem. 72. 5—11. Marburg, Chem. Inst.) WINKELMANN.

Kin'ichi Someya, *Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse*. IX. *Einige neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium und Wolfram*. (Science Reports Tohoku Imp. Univ. 16. 521—29. — C. 1927. II. 1182.) E. Jos.

Organische Substanzen.

Fr. Hein und A. Meyer, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Phenylacetylen*. Die Best. des *Phenylacetylens* wurde gravimetr. durch Fällung als *Cuprophenylacetylid* ausgeführt, indem die zu prüfende Substanz in der 10-fachen Menge A. gel. u. dann in eine ammoniakal. *Cuprochloridlsg.* gegeben wurde; der Nd. wurde in einem Glasfritttrichter abfiltriert, mit W., dann mit A. u. Ä. gewaschen u. im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Zur Kontrolle wurde der Nd. in einer schwefelsauren Ferrisalzlsg. aufgenommen u. das sich dabei bildende Ferrosalz dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlg. titriert. (Ztschr. analyt. Chem. 72. 30—31. Leipzig, Univ.) WINKELMANN.

N. Semiganow, *Über die quantitative Bestimmung der Aminogruppe in den Nitroarylaminen*. I. *Die quantitative Bestimmung der Nitraniline und Nitroacetanilide*. Vf. hat die *Nitroacetanilide* u. *Nitraniline* bestimmt, indem er sie mit NaOH zersetzte u. das überdestillierende NH_3 in $\frac{1}{10}$ -n. Säure auffing. Die Methode ist aber nur für Best. der o- u. p-Verbb. anwendbar; bei den m-Verbb. verläuft die Rk. nicht quantitativ. Die für die Verss. benutzte Apparatur ist abgebildet u. beschrieben. (Ztschr. analyt. Chem. 72. 27—30. Moskau, Dorogomilovsche Fabrik des Anilin-Trusts.) WINK.

Theodore E. Friedemann, Margherita Cotonio und Philip A. Shaffer, *Die Bestimmung der Milchsäure*. Die Methode beruht nach v. FÜRTH u. CHARNASS auf der Oxydation der Milchsäure in kochender 1-n. H_2SO_4 durch Permanganat in Ggw. von viel MnSO_4 zu Acetaldehyd, Übertreiben des Acetaldehyds durch einen Luftstrom nach Kondensation des Wasserdampfes in einem Rückflußkühler, Auffangen des Acetaldehyds in einem großen Überschuß von Na-Bisulfit u. Titration des gebundenen Bisulfits nach CLAUSEN. Die App. (Abb. siehe im Original) besteht aus einem 300 ccm-Kjeldahlkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler; die Vorlageflasche ist mit einem aufgesetzten glasperlengefüllten Absorptionsturm verbunden. Die entweißte u. mit Kupferkalk entzuckerte milchsäurehaltige Lsg. wird mit 10 ccm der $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. versetzt, auf 80—100 ccm verd. u. während des Siedens unter gleichzeitiger Luftdurchsaugung tropfenweise $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{500}$ -n. KMnO_4 zugegeben, daß die Lsg. höchstens nur ganz schwach rot wird. Sobald MnO_2 abgeschieden wird, wird ohne weiteres Zuließen von KMnO_4 noch 5' weiter erhitzt. In der Vorlage wird nach Wegtitration des überschüssigen Bisulfits das gebundene Bisulfit nach Zugabe von etwa $\frac{1}{2}$ g festem NaHCO_3 (oder auch von Borax + Glycerin oder Alkalibiphosphat) mit $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{500}$ -n. J_2 mit Stärke als Indicator titriert, bis die Blaufärbung 15 sec. bestehen bleibt. Die Ausbeute an Acetaldehyd beträgt bei Milchsäuremengen zwischen 0,045—180 mg zwischen 98,7—96,7, im Mittel 97,4%. Die Dest.-Dauer ist gegenüber den bisherigen Verf. bedeutend verkürzt. — Lsgg.: $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. Eine 20-n. H_2SO_4 wird mit derselben Menge einer 20%ig. (ca. 1-m.) MnSO_4 -Lsg. versetzt. Na-Bisulfit, 1%ig. (0,1-m.) Lsg., für jede Best. werden 5—10 ccm der Bisulfitlsg. verwendet u. mit soviel W. verd., daß die Glasperlen eben bedeckt sind. Es sollen etwa 5 ccm der Bisulfitlsg. im Überschuß angewendet werden. — Die Verb. von Bisulfit mit Aceton ist leichter spaltbar, die von Bisulfit mit Formaldehyd schwerer als die mit Acetaldehyd. Eine quantitative Trennung durch Wahl der Alkalinität ließ sich jedoch nicht durchführen. Die Wrkg. des MnSO_4 -Zusatzes beruht darauf, daß von dem in der Rk. $2\text{Mn}^{7+} + 3\text{Mn}^{2+} = 5\text{Mn}^{4+}$ entstehenden MnO_2 (wahrscheinlich wegen seiner weniger stabilen Elektronenanordnung) die Milchsäure schneller oxydiert wird als von $\text{Mn}^{7+}(\text{MnO}_4^-)$, u. daher die Oxydation der Milchsäure von vornherein schneller erfolgt. — Es wurden 50 biolog. Verb. auf die Ausbeute an bisulfitbindenden Substanzen untersucht. Der größere Teil entsprach Null oder weniger als 1% Milchsäure, ferner gaben bei guter Kühlung Glucose, Galaktose, Weinsäure, Maleinsäure, Tyrosin 1—5%, Fructose, Xylose, Arabinose, Dioxyaceton, Glycerinaldehyd, Fumarsäure, Erythrol 5—10%, Glycerinsäure, Äpfelsäure 10—15%, Cystin 15—22%, Rhamnose 25—29%, Citronensäure 18%, α -Oxyisobuttersäure 86% (quantitative Oxydation

zu Aceton). (Journ. biol. Chemistry **73**. 335—58. St. Louis, Dep. of Biol. Chem., Washington, Univ. School. of Med.)

LOHMANN.

H. A. Davenport und Margherita Cotonio, *Ein einfacher Kühler für den Gebrauch bei der Milchsäurebestimmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung u. Abb. Statt des aufgesetzten Kühlers wird zur Verkleinerung der App. eine Kühlschlange im Hals des Kjeldahlkolben verwendet. (Journ. biol. Chemistry **73**. 359—61. St. Louis, Dep. of Biol. Chem., Washington Univ. School. of Med.)

LOHMANN.

H. Besson, *Polarimetrische Bestimmung der Weinsäure durch Bildung von Brechweinstein mit Hilfe eines Antimonsalzes*. Weinsäure läßt sich folgendermaßen polarimetr. bestimmen. Man versetzt die Weinsäure oder Tartratlg. mit 1 Tropfen Phenolphthalein, 5 Tropfen Essigsäure u. soviel einer Na-Sb-Oxalatlg. (100 g NaH(COO)₂ in 2 l W. lösen, 25 g gefälltes Sb₂O₃ eintragen u. 1/4 Stde. kochen; dann filtrieren), daß mit Sicherheit alle Weinsäure als Brechweinstein (bzw. Alkaliantimonyltartrat) vorliegt. Dann tropfenweiser Zusatz von Natronlauge, bis der zuerst gebildete Nd. sich eben nicht wieder löst. Rötung der Lsg. würde anzeigen, daß zu wenig Sb-Lsg. zugesetzt war. Der Nd. wird mit dem Minimum an Essigsäure wieder in Lsg. gebracht auf konstantes Vol. (100 ccm) aufgefüllt u. abgelesen. Es ist wichtig, zum Wiederlösen des Nd. nur die gerade nötige Menge Essigsäure zu nehmen. Die Beleganalysen lieferten $\alpha_D = 302,44 - 303,74^\circ$ (Theorie $302,56^\circ$). (Journ. Pharm. Chim. [8] **5**. 539—44. Paris.)

HARMS.

M. Hirsch, *Methode zur Bestimmung der Gallussäure in tanninfreier Gallussäure*. Die Methode basiert auf der Bldg. von *Wismutsubgallat (Dermatol)*, C₆H₂(OH)₃CO₂Bi(OH)₂, als gelber Nd. bei der Rk. von Bi-Salzlsgg. mit *Gallussäure*. Als Fällungsmittel benutzt man eine Bi-Salzlsg. aus 15 g Bi-Tartrat in 30 g Eg., die mit 250 ccm H₂O verd. u. filtriert wird. Zur Best. werden 1 g Gallussäure in etwa 50 ccm h. W. gelöst, die Lsg. in einen 100 ccm-Meßkolben übergespült. 20 ccm der klaren Lsg. (entsprechend 0,2 g Gallussäure) werden in der Siedehitze mit 10 ccm der Bi-Salzlsg. gefällt, der Nd. durch einen Goochtielg. filtriert, mit h. dest. W. bis zur neutralen Rk. gewaschen, hierauf mit A. u. Ä. nachgespült u. bei 45—50° getrocknet. Die Best. kommt nur für tanninfreie Gallussäure in Frage, da Tannin unter diesen Bedingungen die Bldg. von Bi-Tannat veranlaßt. (Chem.-Ztg. **51**. 718—19. Berlin.)

SIEBERT.

J. Leboucq, *Über die Bildung eines Cyanates bei der Bestimmung eines Alkali-cyanides mit Kupfersulfat. Nachweis und Bestimmung*. Vf. kontrollierte die von TREADWELL angegebene Gleichung:

$$2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{NH}_3 + 7 \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3] + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCNO}$$

indem er KCN-Lsgg. von konstantem Geh. mit wachsenden Mengen CuSO₄-Lsgg. in Ggw. ammoniakal. KJ-Lsg. versetzte u. mit 1/10-n. AgNO₃ das nicht umgesetzte KCN zurücktitierte. Erwartungsgemäß war nach Zusatz der berechneten Menge CuSO₄ mit 85,3% des anfänglichen Gehalts der Grenzwert der Umsetzung von KCN erreicht. Das Cyanat ließ sich in Ggw. von Glucose mit Semicarbazid fällen. Die Feststellung, daß auf 7 KCN ein KCNO entsteht, wurde durch Wägung des Nd. bestätigt. — Die Komplexverbb. des Cu mit CN scheinen durch Glucose zerstört zu werden, da das Cu nach Isolierung des obigen Nd. durch H₂S glatt gefällt wurde. (Journ. Pharm. Chim. [8] **6**. 20—25.)

HARMS.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Chas. H. Otis, *Über die Vorfärbung in botanischer Mikrotechnik. Die Alkohol-Xylol-Safranin-Methode*. Die vom Vf. vorgeschlagene Methode ist besonders geeignet für Paraffinschnitte, wenn es sich darum handelt, sehr akkurate Schnitte zu machen unter Ausschaltung von ungeeignetem Material. (Science **66**. 196—97. Wisconsin- Univ.)

HAMBURGER.

Marc Romieu, *Eine neue histochemische Reaktion der Lecithine, die iodophile Reaktion*. (Vgl. S. 612.) Das Lecithin aus Ei oder Gehirn gibt mit J-KJ-Lsg. eine braune bis granatrote Färbung, die sehr an die vom Glykogen mit J erzeugte Färbung erinnert. Daß diese Rk. nicht durch Glykogenspuren in Lecithin vorgetauscht wird, konnte Vf. durch chem. Unters. seiner Lecithine zeigen. Dagegen ist es wohl möglich, daß zahlreiche Feststellungen des Vork. von *Glykogen* in Geweben falsch waren, weil man die Lecithinrk. für die Glykogenrk. hielt. — Hydrolysiert man das Lecithin mit verd. HCl u. behandelt es gleichzeitig mit J-KJ-Lsg., so wird beim Fortschreiten der Hydrolyse die Färbung dunkler, dann violett, sodann braunschwarz, u. schließlich

scheiden sich FLORENCEsche Krystalle, die für Cholin charakterist. sind, aus. — Die Farbenrk. eignet sich zum mkr. Nachweis von Lecithin, wobei aber das etwa vorhandene Glykogen erst durch verd. HCl oder sd. W. zers. werden muß. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 1206—08.) BIKERMAN.

B. Svedski, *Quantitative Bestimmung des Chinins mittels des Jodkali-Quecksilber-Reagenzes*. In reinen Lsgg. läßt sich *Chinin* mit Hilfe des MAYERSchen KJ-HgJ-Reagenzes noch bei einer Grenzkonz. von 1:200000 nachweisen. Beim Nachweis von Chinin im Blute muß man damit rechnen, daß bei der Ä.-Extraktion aus dem Blute zuweilen gewisse Stoffe aufgenommen werden, die die gleiche Rk. wie Chinin geben. Dadurch kann ein größerer Gehalt an Chinin, als er in Wirklichkeit ist, vorgetäuscht werden. (Zurnal eksperimental'noj biologii i mediciny **4**. 605—13. [Russ.]; Ber. ges. Physiol. **40**. 849. Moskau, Metschnikow-Inst. Autoref.) HAMBURGER.

Luigi Condorelli, *Ein neuer Apparat zur Mikroanalyse der Blutgase*. Das Kennzeichen des App. ist die Aufsammlung des entwickelten Gases unter Ätm.-Druck, so daß dieser nicht jedesmal vor der Ablesung neu eingestellt zu werden braucht. Die Handhabung entspricht der des Barcroftapp. Das Modell kann auch zur gasometr. Harnstoffbest. benutzt werden. (Arch. di scienze biol. **9**. 146—51. 1926; Ber. ges. Physiol. **40**. 798. Neapel, Univ. Ref. SCHMITZ.) HAMBURGER.

N. Iwanowski, *Bestimmung der Chloride des Blutes nach der Methode von Volhard*. Der Blutfarbstoff wird durch H_2O_2 in HNO_3 -saurem Milieu entfärbt, u. dann die Chloride nach VOLHARD bestimmt. (Zurnal eksperimental'noj biologii i mediciny **4**. 631—36. [Russ.]; Ber. ges. Physiol. **40**. 798. Autoref.) HAMBURGER.

Woldemar Mobitz, *Herzschlagvolumbestimmung beim Menschen mit Äthyljodid*. (Sitzungsber. der Ges. f. Morphol. u. Physiol., München **37**. 55—56; Ber. ges. Physiol. **40**. 803. Ref. HÜRTHLE.) HAMBURGER.

F. Morvillez und Défossez, *Prüfung des Kirschlorbeerwassers: Gehalt an Benzaldehyd*. Bei der Prüfung des Kirschlorbeerwassers ist neben der Best. des Cyanhydrins die des Benzaldehyds nötig. Vf. beschreibt hierzu 2 Methoden. 1. Best. mit $KMnO_4$, beruht auf der Absorption von $KMnO_4$ durch Benzaldehyd. Vermischen des Kirschlorbeerwassers mit H_2SO_4 im Verhältnis 1:5, Zufügen von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. u. Stehenlassen 1 Stde. Zufügen einer Ammoniumferrosulfatlsg., dem Vol. der $KMnO_4$ -Lsg. entsprechend. Dann Zufügen einer $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. bis zur Rotfärbung. Ein gutes Präparat braucht ungefähr 29 ccm dieser Lsg., beim Verbrauch von weniger als 22 ccm $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. ist der Geh. an Benzaldehyd zu gering. Errechnung des Geh. durch Multiplikation der verbrauchten ccm $KMnO_4$ -Lsg. mit 0,135. — Die 2. genauere Best. beruht auf der Bldg. von Benzoesäure aus Benzaldehyd u. der Löslichkeit dieser Säure in einer Fl., die mit W. nicht mischbar ist. Verseifung von 25 ccm Kirschlorbeerwasser mit NaOH bis zur vollständigen Verseifung des Nitrils, Zufügen von 25 ccm einer wss. 5%ig. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. u. Zusatz von 50 ccm H_2SO_4 in kleinen Portionen unter Abkühlung. Stehenlassen etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. Dann Zufügen von 30 ccm dest. W. unter Abkühlung u. 5-malige Extraktion des Gemisches mit 50 ccm Chlf., Vereinigung der Chlf.-Auszüge u. Waschen mit dest. W. zur Entfernung der H_2SO_4 . Langsames Abdampfen des Chlf. u. Wägen des Rückstandes. Das erhaltene Gewicht $p \times 0,8688 \times 40$ ergibt die in 1 l Kirschlorbeerwasser enthaltene Aldehydmenge. Aus dem Chlf.-Auszug kann die Best. auch volumetr. erfolgen, durch Zufügen von 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, einwirken lassen unter Umrühren $\frac{1}{2}$ Stde. u. Titrieren des NaOH-Überschusses mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 mit Phenolphthalein als Indicator. Sind n die verbrauchten ccm, so ist der Geh. an Benzaldehyd $W/l = (20 - n) 0,106 \times 40$. Alle 3 Methoden gaben ausgezeichnete Resultate, die Werte der Bichromatmethode sind etwas genauer als die der $KMnO_4$ -Methode. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **6**. 204—10.) L. JOSEPHY.

Maurille Gervais und Wilfred Biron, New Bedford, V. St. A., *Pipette*. Das untere, spitze Ende der Pipette ist mit einem äußeren Schraubengewinde versehen, auf das eine kon. silberne Hülse mit unterer Öffnung geschraubt wird, welche die Pipettenspitze vor Beschädigung beim Eintauchen in Gefäße schützt, denen Fl. entnommen werden soll. (A. P. **1 634 183** vom 18/10. 1926, ausg. 28/6. 1927.) KÜHLING.

Russell C. Erb, Chemical tests; a manual for chemists and physicians. Easton Pa.: Chemical Pub. Co. 1927. (268 S.) 8°. Lw. § 3.—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. C. Hottel, *Wärmeübertragung durch Strahlung nichtleuchtender Gase*. Es wird gezeigt, daß der Betrag der von einem nichtleuchtenden Gas an seine Grenzflächen übertragenen Wärme berechnet werden kann aus der Temp. des Gases, seiner Oberfläche, der Gaszus. u. der Gestalt des App. Es gelingt so auf mathemat. u. zeichner. Wege — bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden — viele derartige Probleme der Wärmeübertragung zu lösen, was an 3 speziellen Beispielen, die auch die Benutzung der Zeichnungen erklären, dargelegt wird. (Ind. engin. Chem. 19. 888—94. Cambridge, Inst. of Techn. of Mass.) HERZOG.

W. F. Schaphorst, *Zerfallsdruck von dünnen Röhren in chemischen Werken*. Vf. schlägt zur Vorausberechnung des Zerfallsdrucks P (in Pfunden per Quadratzoll) von schwachen, aber breiten, zu Ventilationszwecken usw. dienenden Metallröhren eine Modifikation der bekannten STEWARTSchen Formel, nämlich:

$$P = 500 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{1600 t^2}{D^2}} \right]$$

vor, worin t die Dicke der Metallplatte u. D der Durchmesser des Rohres, beide in Zoll gemessen, bedeuten. (Ind. engin. Chem. 19. 887.) HERZOG.

Edgar J. Kates, *Die Verwendung des Dieselmotors in der chemischen Industrie*. Vf. erörtert die unter Umständen wertvollen Dienste des Dieselmotors für die chem. Industrie, von dem die Freiheit der Wahl des Aufstellungsortes, die Verwendung auch in entlegenen Gegenden u. bei W.-Mangel, die Zuverlässigkeit sowie die Herst. in allen erforderlichen Größen hervorgehoben werden. Nach einer Berechnung der Aufstellungskosten werden Beispiele für die Verwendung als Hauptkraftquelle (Baumwollsaamenmühle, Kupfermine, Phosphatfabrik) u. als Hilfsmaschine (z. B. bei Störungen im Hauptkraftbetrieb) angeführt (Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 19. 874 bis 878.) HERZOG.

—, *Stopfbüchselose Säurekreiselpumpen*. Die durch die Strömungsgeschwindigkeit am Laufrad an seinem Eintritt durch einen besonders einstellbaren Spalt erzeugte Saugwrkg. wird auf die Stelle übertragen, wo sonst die Stopfbüchse sitzt. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App.- u. Maschinenwesen 23—24.) SIEBERT.

J. Jičinsky, *Ursachen und Verhütung von Schäden an Dampfkesseln*. Unter Heranziehung der neueren Literatur bespricht Vf. Kesselanfressungen, die durch Gase im Speisewasser u. Ribblödg. an Kesselblechen infolge fehlerhafter Arbeit entstanden sind, u. gibt Maßregeln bekannt zur Verhütung u. Behebung dieser Mängel. (Glückauf 63. 1373—80. Pécs in Ungarn.) SPLITTGERBER.

Knollenberg, *Emulsionsmaschinen*. Beschreibung zweier Homogenisiermaschinen, deren eine, System SCHRÖDER, eine mehrfach wirkende Kolbenpumpe darstellt, die die zu emulgierende Fl. mit hohem Druck (bis 200 at) durch eine Homogenisierdüse preßt. Hierdurch werden die Fettkügelchen gespalten u. stark verkleinert. Die Maschine eignet sich vorzugsweise für Öle u. dünnflüssige, fette Materialien. — Die NURREL-Homogenisiermaschine stellt eine Art Kreiselpumpe dar. In dem Maschinengehäuse dreht sich mit hoher Geschwindigkeit ein Rotor, der die zu emulgierende Mischung durch einen feinen Spalt hindurchpreßt, wodurch eine feine Zerkleinerung der einzelnen Teilchen bewirkt wird. Sie eignet sich besonders für Teer- u. Asphalt emulsionen sowie zur Herst. von Dispersionen von festen Körpern in Fl. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App.- u. Maschinenwesen 24—25.) SIEBERT.

—, *Fortschritte in der Windsichtung*. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App.- u. Maschinenwesen 20. — C. 1927. II. 856.) SIEBERT.

Loren H. Shirk und Ralph E. Montonna, *Kritische Analyse der Gleichungen für den Entwurf von Fraktionierkolonnen*. Vf. haben im Verlaufe einer krit. Unters. der von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Rektifikationsgleichungen die graph. Methode von MC CABE u. THIELE (Ind. engin. Chem. 17. 960; C. 1926. I. 191) zum Entwurf von Fraktionierkolonnen als die praktischste u. genaueste erkannt. Mit Hilfe eines für diese Zwecke gebauten Fraktionierapp., dessen Einrichtung u. Gang an der Hand einer Abbildung beschrieben werden, wurden die nötigen Daten gewonnen für den Vergleich der verschiedenen Methoden zur Vorausberechnung der Zahl der Kolonnenplatten, die für eine gegebene Scheidung durch fraktionierte Dest. erforderlich

sind. Aus diesen Daten (Tabelle) wurde die Überlaufwirksamkeit (in %) einer Kapsel-Plattenkolonne bei Verwendung von A.-W.-Mischungen unter verschiedenen Bedingungen ermittelt. Zur Best. des Geh. von A. in sehr verd. wss. Lsgg. (unter 0,5%), z. B. im Blasenrückstand, wurde das unter bestimmten Bedingungen hieraus gewonnene Destillat mit Hilfe des ZEISSschen Eintauchrefraktometers gemessen u. aus diesen Werten der A.-Geh. der ursprünglichen Fl. auf zeichner. Wege (Kurve) ermittelt. Schließlich ergab die krit. Prüfung die Richtigkeit der mathemat. Methoden, welche kontinuierliche u. nicht schrittweise Bedingungen voraussetzen. (Ind. engin. Chem. 19. 907—11. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) HERZOG.

Israel's Patent, Ltd., Westminster und **S. Dickson**, New Malden, England, *Metallröhren*. Die Röhren werden zwecks Verminderung von Reibungswiderständen im Innern mit einem Belag aus bituminösen oder anderen geeigneten Stoffen versehen. Während des Aufbringens des Belages werden die Röhren mit mäßiger Geschwindigkeit gedreht. Außer dem Innenbelag kann auch ein gleicher Belag auf die Außenseite der Röhren aufgebracht u. die Röhren mit Zement oder Mörtel umkleidet werden. (E. P. 274 565 vom 22/4. 1926, ausg. 18/8. 1927.) KÜHLING.

Elektrotechnische Werkstätten Witten Börnecke & Borchart, Witten, Ruhr, *Rührwerk* nach D. R. P. 445 150, dad. gek., daß die vertikalen u. horizontalen Schaufeln zu einem Schaufelkörper vereinigt sind, um gleichzeitig eine horizontale u. vertikale Bewegung des Mischgutes zu erzielen. (D. R. P. 448 197 Kl. 12 e vom 8/10. 1924, ausg. 6/8. 1927. Zus. zu D. R. P. 445 150; C. 1927. 11. 471.) KAUSCH.

Georg Bollmann, Hamburg, *Filter mit körnigem Filtermaterial und einer aus Strahlrohr mit Spülschirm bestehenden Kreislaufwaschvorrichtung*, 1. dad. gek., daß zwischen der Unterkante des Spülschirmes u. der wirksamen Filteroberfläche ein Ringdach derart angeordnet ist, daß sich das über das Ringdach rieselnde Filtermaterial gleichmäßig im Filterraum verteilt. — dad. gek., daß das Ringdach die ringförmige Ablaufrinne für die ausgewaschenen Verunreinigungen überdeckt. (D. R. P. 449 431 Kl. 12 d vom 20/1. 1925, ausg. 16/9. 1927.) KAUSCH.

Zellstofffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof und **Adolf Schneider**, Kelheim a. d. D., *Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten*, 1. dad. gek., daß die Eindampfung der Fl. in oben offenen Feldröhren an sich bekannter Art erfolgt. — 2. dad. gek., daß die Heizgase, nachdem sie die Heizrohre der Feldröhren umspült haben, über die oben offenen Enden der Feldröhren geführt werden. — 3. dad. gek., daß die inneren, zur Zuführung der einzudampfenden Fl. dienenden Innenrohre der Feldröhren drehbar ausgebildet u. auf dem äußeren Umfang mit Kratz- oder Schabeinrichtungen versehen sind, die den Eindampfungsräum der Feldröhren bei Drehung säubern. — 4. Vorr. dad. gek., daß auch die mit den Flüssigkeitszuführungsröhren fest verbundenen Röhren drehbar sind. — 5. dad. gek., daß die gasberührten Oberflächen der Heizröhren mit Drehschabern versehen sind. — 6. dad. gek., daß die Stangen, an denen die Schaber befestigt sind, aus mehreren zusammensetzbaren Teilen bestehen, so daß die Schabervorr. leicht ein- u. ausgebaut werden kann. — 7. dad. gek., daß das Gewicht der Schabervorr. durch eine Lagerung aufgenommen wird, die sich am unteren Ende der Heizröhren befindet. — 8. dad. gek., daß die Zahnräder zum Antrieb der Schaber am oberen Ende der Heizröhren gelagert sind, so daß die Drehkraft die Heizröhren durch kein schädliches Biegemoment beanspruchen kann u. die abgeschabten Krusten nicht auf die Zahnräder fallen können. — 9. dad. gek., daß die Zahnräder gleichzeitig zur Weiterleitung u. Übertragung der Drehbewegung von Schabervorr. zu Schabervorr. benutzt werden. (D. R. P. 449 685 Kl. 12 a vom 6/5. 1925, ausg. 19/9. 1927.) KAUSCH.

Stitt Refrigeration Co., übert. von: **Roscoe R. Stitt**, Detroit, Michigan, *Kältemittel*. (Can. P. 266 145 vom 28/12. 1925, ausg. 23/11. 1926. — C. 1926. I. 3618 [A. P. 1 570 080].) KAUSCH.

Raymond Berr, Une évolution nouvelle de l'industrie chimique. Paris: Société des ingénieurs civils de France 1927. (36 S.) 8°. Extrait du procès-verbal de la Société des ingénieurs civils de France. Séance du 21 décembre 1926.

Otto Lange, Chemische Technologie und ihre chemischen Grundlagen in leichtfaßlicher Form Zum Selbststudium für Nichtchemiker, ein Nachschlagewerk f. den Fachgenossen. 1. Aufl. 4/5. Schlußflg. (S. 465—737). Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1927. 4^o. M. 18.—; vollst.: geb. M. 48.—.

III. Elektrotechnik.

A. Güntherschulze, *Elektrische Isoliermaterialien*. Vortrag. Erläuterung der Grundlage der *Isolation*, der *dielektr. Festigkeit*; Definition von Reiß-, Stoß- u. pseudo-dielektr. Festigkeit. Vf. erörtert die Verhältnisse 1. bei Gasen, 2. bei Fl. u. festen Körpern u. bespricht die Möglichkeiten zur Erhöhung der dielektr. Festigkeit u. weitere Maßregeln zur Herst. von geeignetem Isoliermaterial (Vermeidung der dielektr. Verluste u. der Gleitfunken, Verwendung von Material mit hohem Entladeverzug u. von geeigneten Elektrodenformen). Zum Schluß gibt Vf. eine Übersicht über die einzelnen Isoliermaterialien der Technik. (Ztschr. Elektrochem. 33. 360—68. Charlottenburg.) EISNER.

O. Scarpa, *Die Funktion der inerten Substanzen in den Bleiakкумуляtoren*. In den Bleioxydplatten wird als neutrale Substanz meistens BaSO₄ genommen, das vor allem die Transformation verzögert; es soll in möglichst kleiner Teilchengröße u. gut verteilt angewandt werden. Bei den anderen Substanzen: Kienruß u. gefällte Kieselsäure sind die Vorgänge komplizierter, als allgemein angenommen wird u. weitere Verss. sind notwendig. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 408—09. Turin.) WILKE.

H. C. Harrison, New York, *Elektrolyse von Metallösungen*. Die bei hoher Stromdichte mit bewegten Kathoden zu elektrolysierenden Lsgg. werden in zwei getrennten Strömen durch den Elektrolysierraum geführt. Die beiden Ströme besitzen verschiedene Geschwindigkeit. Der schneller fließende Strom durchläuft einen zylindr. Hohlraum, durch den mittels zweier an entgegengesetzten Seiten des Hohlraumes angeordneten Walzen die Kathode geführt wird. Nach Durchlaufen dieses Raumes vereinigt sich der elektrolysierte wieder mit dem anderen Teil des Stromes. (E. P. 274 405 vom 5/1. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KÜHLING.

P. M. R. Salles, Gironde, Frankreich, *Elektrolyse*. W. wird elektrolyt. sterilisiert in der Kälte bei hoher Spannung unter Erzeugung von Ozon u. Anwendung einer chem. inaktiven Anode von geringer Fläche (Pt-Draht) u. einer Kathode mit viel größerer Fläche. (E. P. 271 721 vom 25/10. 1926, ausg. 23/6. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Einrichtung zur Erhaltung und Regulierung des Flüssigkeitsstandes in elektrolytischen Zersetzungszellen*, dad. gek. daß der die Ergänzungslf. zuführende Kanal in einen Gasraum mündet, dessen Druck von der Höhe des zu regulierenden Elektrolytspiegels abhängt. (Schwz. P. 120 793 vom 21/5. 1926, ausg. 1/6. 1927. D. Prior. 1/7. 1925.) KAUSCH.

S. Loewe, Berlin-Friedenau, *Elektrische Widerstände für Verstärker*. Kolloide ein Schutzkolloid enthaltende Lsgg. von Kohle werden auf einem Träger aus Glas aufgesprüht u. der Belag unter Evakuieren während einiger Zeit bei höheren Temp. als während des Gebrauches erhitzt. Man erhitzt z. B. 15—30 Min. auf 420°. (E. P. 274 505 vom 18/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 19/7. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., Pennsylvania, übert. von: **Joseph Slepian**, Pittsburgh, V. St. A., *Elektrische Widerstände*. Die Elektrizität leitende Stoffe, isolierende Stoffe u. erhärtende Bindemittel werden gemischt, z. B. wird eine Mischung von Ruß, Kieselsteinpulver u. Natriumsilicat vereinigt, geformt, erhitzt, zwecks Beseitigung überschüssigen Alkalis. mit einer Lsg. von NH₄Cl behandelt, gewaschen u. geglüht. (A. P. 1 638 888 vom 7/5. 1923, ausg. 16/8. 1927.) KÜHLING.

W. Haddon, London und **J. M. Burnett**, Westonby-Weland, England, *Sammlerplatten*. Gefüllte Sammlerplatten werden mit Kautschuklatex überzogen, welcher mit (NH₂)₂CO₂, MgSO oder W. vermischt ist. Beim Trocknen bzw. beim Gebrauch wird die Latexschicht durch Koagulation des Kautschuks bzw. Zers. oder Herauslösen der Zusätze durch den sauren Elektrolyten porig. Der Latex kann auch mit Alkalisulfid versetzt werden, welches beim Trocknen teilweise Vulkanisation bewirkt. (E. P. 274 208 vom 19/4. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Glühkathoden*. Fäden, Bänder o. dgl. aus hochschmelzenden Metallen, wie W oder Mo, oder Legierungen solcher Metalle, welche sich mit Erdalkalimetallen nicht legieren, werden mit einem Überzug von Cu oder einem anderen leicht oxydierbaren Metall versehen, welches sich bei verhältnismäßig niedriger Temp. verflüchtigt. Der Überzug wird oxydiert, auf der Oxydschicht ein oder mehrere Erdalkalimetalle niedergeschlagen, zweckmäßig aus ihren Dämpfen, u. die M. erhitzt, wobei das Erdalkalimetall auf Kosten des entstandenen CuO o. dgl. gegebenenfalls auch unter Mitwirkung von Luft-O₂ in das

zugehörige Oxyd übergeht. Zuletzt wird auf Temp. erhitzt, bei denen das wiederentstandene metall. Cu o. dgl. verflüchtigt wird. (E. P. 274 233 vom 30/4. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KÜHLING.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin, *Glühkathode für elektrische Entladungsröhren*, welche aus einem schwer schm. Trägermetall, z. B. W, Mo usw., mit die Elektronenemission begünstigenden Zusätzen besteht, 1. dad. gek., daß bei der Herst. des Glühfadens dem Trägermetall hafniumhaltige Zusätze beigemischt u. mitverarbeitet werden. — 2. Röhre mit Glühkathode nach Anspruch 1, gek. durch weitere Zusätze zu dem Hf bzw. dessen Verb., bestehend aus Erdalkalien, seltenen Erden, Y, Se, Ti, Zr, Th bzw. deren Verb. — Befindet sich nach Fertigstellung des Fadens das Hf in oxydiertem Zustande, so wird es zweckmäßig mittels Kohle oder leicht oxydierbaren Metallen, wie K, Na o. dgl. reduziert. (D. R. P. 449 447 Kl. 21 g vom 31/5. 1923, ausg. 14/9. 1927.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

Margaret D. Foster, *Die Oberflächengewässer von West-Nord-Carolina*, sind außergewöhnlich salzarm u. klar; unter den Salzen überwiegen dabei die Ca- u. Na-Bicarbonat. (Ind. engin. Chem. 19. 855—56. Washington [D. C.], Staatl. Geologische Landesanstalt.) SPLITTGERBER.

E. Victor Smith und Thomas G. Thompson, *Das Auftreten von Schwefelwasserstoff im Wasser des Washington-Schiffahrtskanals*. Der H₂S entsteht infolge bakterieller Zers. der Sulfate des stagnierenden oder fauligen Brackwassers bei übermäßiger O₂-Zehrung. (Ind. engin. Chem. 19. 822—23. Seattle [Wash.], Univ.) SPL.

Charles P. Hoover, *Nachträgliche Einleitung von Kohlensäure in aufbereitetes Wasser*. Aufbereitetes W. aus öffentlichen Versorgungsanlagen setzt vielfach CaCO₃ in den Filtern u. Röhren ab u. verursacht dadurch Betriebsschwierigkeiten, die sich verhüten lassen, wenn man in das W. vor der Filtration CO₂ einleitet (vgl. WARING, Journ. Amer. Water Works Assoc. 16. 446; C. 1927. I. 3026). (Ind. engin. Chem. 19. 784—86. Columbus [Ohio], Wasserwerk.) SPLITTGERBER.

Julius Zink und Friedrich Hollandt, *Weiterer Beitrag zur Flußwasserkontrolle*. Vff. untersuchen die Umsetzung von MgCl₂ mit den natürlichen Austauschzeolithen. Filtriert man eine MgCl₂-Lsg. durch einen tonhaltigen Boden, so gehen erhebliche Mengen Ca in Lsg. u. die äquivalente Menge Mg wird durch den Zeolith gebunden. MgCl₂ entkalkt also den Boden, ein Umstand, der bei Düngungsverss. mit MgCl₂ zu beachten ist. Sowohl Alkalien, als auch Schwermetalle können sich am Basenaustausch beteiligen. Das Aufnahmevermögen des Bodens für Mg wird in erster Linie durch den Geh. des Bodens an Austauschzeolithen bestimmt. Durch das Auswaschen des Bodens mit MgCl₂ gingen stets bedeutend größere Mengen an Ca in Lsg. als durch einmalige Behandlung mit überschüssiger MgCl₂-Lsg. während 24 Stdn. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß bei der einmaligen Behandlung die Rk.-Prodd. nicht entfernt werden. Es stellt sich bald ein Gleichgewichtszustand ein, so daß weitergehende Umsetzungen aufhören, während beim Auswaschen stets neue Mengen MgCl₂ auf die Austauschzeolithe einwirken, die zu erneuten Umsetzungen Anlaß geben. Die Erschöpfung des Bodens an Ca ist natürlich auch bei wiederholtem Auswaschen keineswegs vollständig. Daß der Basenaustausch unter diesen Umständen den Salzgeh. des Flußwassers zu beeinflussen vermag, dürfte außer Zweifel stehen, so daß die Ermittlung des ursprünglichen Versalzungsgrades des Wassers aus den analyt. Befunden mit Vorsicht zu bewerten ist. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1062—64. Bremen, Hygien. Inst.) SIEBERT.

John R. Baylis, *Wasseraufbereitung zur Verhütung der Korrosion*. Galvanisierte, teergestrichene oder zementüberkleidete eiserne Wasserleitungsröhren sind gegen Korrosionen nur dann widerstandsfähig, wenn das in ihnen fließende W. mit CaCO₃ gesätt. oder noch alkalischer ist. (Ind. engin. Chem. 19. 777—81. Chicago, Ill.) SPL.

Atilio A. Bado und Victor J. Bernaola, *Die Abwässer der Stadt Buenos Aires. Ihre Abführung in den Rio de la Plata*. (Anales Asoc. quim. Argentina 15. 105—37. Buenos Aires.) R. K. MÜLLER.

H. J. Magrath, London, *Weichmachen von Wasser durch Basenaustausch in einem Behälter, der mit einem Hahn o. dgl. durch eine Zweigeleitung verbunden ist*,

die einen direkten Auslaß gewährt oder das W. durch den Behälter zu fließen zwingt. (E. P. 273 348 vom 2/1. 1926, ausg. 28/7. 1927.) KAUSCH.

E. Haasz, Budapest, *Kesselsteinverhütung* durch Hindurchschicken eines Wechselstromes, der eine Phase eines Polyphasenstromes sein kann, durch die Wände des Kessels. (E. P. 274 061 vom 24/6. 1927, Auszug veröff. 31/8. 1927. Prior. 6/7. 1926.) KAUSCH.

J. W. M. Bourgnion und **C. L. Philips**, Nijmegen, Holland, *Härten von Wasser* durch Zusatz von geeigneten Ca- oder Mg-Verbb. Das so behandelte W. läßt man durch Rohre oder Behälter fließen, damit sich dort eine Schutzschicht abscheidet. Der CO₂-Geh. des W. kann vor Zusatz der Salze erhöht werden, darf aber nicht zu hoch werden. (E. P. 271 079 vom 10/5. 1927, Auszug veröff. 7/7. 1927. Prior. 11/5. 1926.) KAUSCH.

Gustave Kernen, Schweiz, *Herabsetzung der Temperatur großer Thermalwassermassen radioaktiver Beschaffenheit usw.* Man verwendet geschlossene Gefäße, in denen man die Fl. zirkulieren läßt, u. zerstäubt die so behandelten Fl. mittels Luft. (F. P. 624 827 vom 19/11. 1926, ausg. 27/7. 1927.) KAUSCH.

Hartwig Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 5., Neubearb. Aufl. Berlin: J. Springer 1927. (VI, 182 S.) 8°. M. 7.80.

V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, *Fortschritte der anorganischen Großindustrie in den Jahren 1924—1926*. II. (I. vgl. S. 856.) (Chem.-Ztg. 51. Fortschritts-Ber. 84—100.) SIEB.

W. C. Kendrick und **M. E. Souder**, *Reparatur des Bodens einer Schwefelsäurekammer während des Betriebes*. Vff. beschreiben die Reparatur eines Lecks im Holzboden einer Pb-Kammer der Schwefelsäurefabrikation ohne Unterbrechung des Betriebes durch Einführung eines in mehrere Abteilungen geteilten, hölzernen Tunnels in die an einer Seitenwand geöffnete Kammer unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen für die mit der Ausbesserung betrauten Arbeiter (Abbildung). Im Schutze dieses Tunnels konnte nach Freilegung eines Streifens des Pb-Belages der zerstörte Holzboden rasch ausgebessert werden. (Ind. engin. Chem. 19. 954—55.) HERZOG.

V. N. Morris, *Gegenwärtige und zukünftige Verwertung von Ammoniak*. Nach einer Übersicht über die industrielle Entw. der Fabrikation von synthet. NH₃ unter Hinweis auf die Zurückdrängung der Produktion von Chilesalpeter sowie der N-Bindung im elektr. Hochspannungsbogen, werden unter Anführung der jeweiligen techn. Fortschritte an Hand der Patentliteratur die Synthese von HNO₃ durch Oxydation von NH₃, die Darst. einzelner Nitrate (NH₄-, Ca-, K-Nitrat), von NH₄-Sulfat u. -Phosphat, von CO₂-Verbb. des NH₃ (Harnstoff, NH₄-Carbonate u. -Carbamate), von NH₄Cl u. anderen NH₄-Verbb. (Chromat, NH₄CN, Formamid u. a. m.) mit besonderem Hinweis auf die Verwendung der Mehrzahl dieser Verbb. als Düngemittel (für sich oder in Mischungen) besprochen. Unter Betonung des hervorragenden deutschen Verdienstes um die Entw. dieses Gebietes wird einer erhöhten Verwendung von N-Verbb. auch in Amerika das Wort gesprochen. (Ind. engin. Chem. 19. 912 bis 917.) HERZOG.

—, *Neue Bauarten amerikanischer Hochdruckgasleitungen und Armaturen für Ammoniakindustrien*. (Metallbörse 7. 2051—53.) EISNER.

K. Keller, *Die Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff- und Stickstoff-Wasserstoffgemischen, bearbeitet nach den deutschen Reichspatenten*. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] 2. 149—73.) BÖRNSTEIN.

F. Wolf und **W. Jatlow**, *Bedingungen der chemischen Verarbeitung von Kalisalzen der Lagerstätten zu Solikamsk*. I. Über die Verarbeitung des Sylvinit von Solikamsk. Der Sylvinit von Solikamsk enthält mehr Anhydrit als der Staßfurtische, aber viel weniger l. Mg-Salze, insbesondere keinen Kieserit. Deshalb kann eine Lauge viel länger zum Auslaugen des Rohsalzes dienen. Es wurden die Ausbeuten an KCl u. die Reinheit des Endprod. in Abhängigkeit von der Zus. des Rohsalzes u. der Verarbeitung untersucht; es wurde gefunden, daß man selbst aus einem 18,5% KCl enthaltenden Sylvinit durch einfache Umkrystallisation ohne Filtrieren 82% ig. KCl erhält, während ein 24% KCl enthaltender Sylvinit beim Krystallisieren der künstlichen Abkühlen u. Abnutschen 99,2% ig. KCl ergibt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 4. 485—89. Zentrallab. d. Nord-Chemie-trusts.) BIKERMAN.

N. Jefremow und A. Wesselowski, *Bedingungen der chemischen Verarbeitung von Kalisalzen der Lagerstätten zu Solikamsk. II. Über die Verarbeitung des Carnallits von Solikamsk.* (I. vgl. vorst. Ref.) Der Carnallit von Solikamsk enthält ca. 1,5% Anhydrit u. keine l. Sulfate. Das System des Solikamsker Carnallits nähert sich deshalb dem idealen VAN'T HOFF'schen System $KCl + MgCl_2 + H_2O$. Er kann deshalb in der Kälte verarbeitet werden. K. W. (25°) löst 90—96% $MgCl_2$ aus dem Rohsalz aus; der Rückstand enthält 46% KCl statt 24% KCl im Rohsalz. Aus dem Filtrat scheidet sich sehr reiner „künstlicher Carnallit“ aus, während das Filtrat davon fast chem. reines $MgCl_2$ enthält. Der 46% KCl enthaltende Rückstand weist nach einmaligem Auswaschen 66% KCl auf. Das k. Verf. hat vor dem h. außer der Brennstoffersparung noch Vorzüge einer einfacheren Apparatur u. geringerer KCl -Verluste. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlenosti] 4. 489—95. Zentrallab. d. Nord-Chemietrusts.) BIKERMAN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Exothermische Reaktionen*, insbesondere zwischen festen Stoffen u. Gasen, bei denen feste Reaktionsprodd. (z. B. $CaCl_2$) gebildet werden, führt man in Ggw. einer inerten festen Substanz (z. B. Retortenkohle) durch. (E. P. 274 048 vom 25/5. 1927, Auszug veröff. 31/8. 1927. Prior. 10/7. 1926.) KAUSCH.

Silesia Verein Chemischer Fabriken, Ida- u. Marienhütte b. Saarau (Erfinder: **Hans Klein**, Saarau), *Verarbeiten von Trithiocarbonatlaugen*. Verf. zur Herst. von $Na_2S_2O_3$ u. CS_2 aus Trithiocarbonatlaugen, 1. dad. gek., daß man auf die Trithiocarbonatlaugen SO_2 -Säure einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man SO_2 -Säure in eine konz. Lsg. von Thiosulfaten einleitet u. die Trithiocarbonatlauge dieser Lsg. zufügt. — 3. dad. gek., daß man auf die bei der Herst. von aromat. substituierten Thioharnstofften erhältliche Trithiocarbonatlauge SO_2 -Säure einwirken läßt. (D. R. P. 449 604 Kl. 12 i vom 13/10. 1926, ausg. 17/9. 1927.) KAUSCH.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Staßfurt-Leopoldshall (Erfinder: **F. Kase-litz und Paul Höfer**), *Gewinnung von Brom aus Bromeispen*, 1. dad. gek., daß das entwässerte Salz im Luftstrom auf etwa 300° erhitzt wird. — 2. dad. gek., daß hierbei Gemische von F_2Br_3 mit einem Oxydationsmittel, wie z. B. Bromate, Verwendung finden. (D. R. P. 449 736 Kl. 12 i vom 24/12. 1926, ausg. 19/9. 1927.) KAUSCH.

Soc. d'Etudes Minières et Industrielles, Paris, *Ammoniaksynthese*. Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent wird das im Katalysator enthaltene MgO , CaO bzw. Al_2O_3 durch eine Halogen- oder Oxyhalogenverb., ein Oxyd, eine Ferro- oder Ferricyanverb., eines Alkali- oder Erdalkalimetalls ersetzt. Als Lithiumverb. wird Li_3NH_2 (? D. Ref.) oder ein Lithiumimid verwendet. Die Synthese soll bei Benutzung derartiger Katalysatoren schon bei 250—450° erfolgen. (E. P. 274 023 vom 14/1. 1927, Auszug veröff. 31/8. 1927. Prior. 6/7. 1926. Zus. zu E. P. 253 540; C. 1226. II. 2339.) KÜHLING.

N. Caro und A. R. Frank, Berlin, *Ammoniakoxydation*. Man setzt dem Reaktionsgemisch bei der katalyt. NH_3 -Oxydation H_2 zu. (E. P. 274 099 vom 7/7. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 8/7. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Griebach**, Ludwigshafen a. Rh. und **Otto Schliephake**, Mannheim), *Gewinnung konzentrierter nitroser Gase* aus verd. nitrosen Gasen durch Tiefkühlung mittels verflüssigter Gase, dad. gek., daß man die NO -haltigen Gase durch unmittelbare Berührung mit dem verflüssigten Gas, insbesondere fl. Luft, in fester Form abscheidet u. sodann durch Filtration von dem Kühlmittel trennt. (D. R. P. 449 606 Kl. 12 i vom 17/6. 1926, ausg. 17/9. 1927.) KAUSCH.

Castner-Kellner Alkali Co., Ltd., J. W. Moore, Runcorn, und W. G. Polack, Frodsham, *Ammoniumchlorid*. Trocken synthet. NH_3 wird mit einer trockenen Mischung von HCl u. H_2 behandelt, welche durch Zusammenwrkg. von Cl_2 u. überschüssigem H_2 erhalten worden ist. Der durch Filtern vom entstandenen NH_4Cl getrennte H_2 wird zur Synthese von weiterem NH_3 oder HCl verwendet. Im ersten Fall führt man dem Mischraum mehr NH_3 zu, als dem verwendeten HCl äquivalent ist, im letzteren Fall arbeitet man mit überschüssigem HCl . (E. P. 274 263 vom 25/6. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KÜHLING.

Elektrizitätswerk Lonza, Schweiz, *Ammoniumnitrat*. (Teilref. nach Schwz. P. 118 962 vgl. C. 1927. II. 1503.) Nachzutragen ist: Durch Waschen mit konz. Lsgg.

von NH_4NO_3 kann man das Erzeugnis chem. rein gewinnen. Man kann aber auch das Mangan vor der durch Abkühlen zu bewirkenden Krystallisation als Hydroxyd fällen. Geringe Mengen von Mn, welche noch in der von den Krystallen getrennten Mutterlauge vorhanden sind, werden durch innige Mischung mit Luft gefällt. (F. P. 623 265 vom 18/10. 1926, ausg. 21/6. 1927. Schwz. Priorr. 23/10. 1925, 17/6. 1926.) Kü.

Hermann Mehner, Berlin-Charlottenburg, *Phosphorsäure*. Phosphate werden in Mischung mit Kohle u. Silicaten erhitzt u. der dadurch erhaltene P wird zusammen mit dem bei der Red. gebildeten CO unmittelbar bei der Reaktionszone verbrannt. Aus den Verbrennungsprodd. wird die P_2O_5 abgeschieden. (Schwz. P. 120 510 vom 21/7. 1925, ausg. 1/6. 1927.) KAUSCH.

Wladimir Kyber, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Phosphorsäure und hochwertigen Generatorgasen durch Behandlung von Phosphoriten mit Silicaten und Kohle*. (D. R. P. 449 585 Kl. 12 i vom 8/11. 1924, ausg. 15/9. 1927. — C. 1926. I. 1690.) KAUSCH.

Kaliwerke Aschersleben und Adolf Witte, Aschersleben, *Herstellung von Kalimagnesia bzw. Kaliumsulfat*, dad. gek., daß das durch k. Schlämmen aus kieseritreichem Carnallit gewonnene Ausgangsmaterial nach Behandlung mit geeigneten Deckfl. zur Befreiung von NaCl in an sich bekannter Weise auf ein Gemisch aus Kalimagnesia u. KCl u. weiter auf K_2SO_4 verarbeitet wird. (D. R. P. 448 737 Kl. 12 i vom 13/7. 1924, ausg. 26/8. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Schäfer**, Griesheim a. M.), *Herstellung von Schwefelnatrium*, 1. durch Red. von Na_2SO_4 mit Kohle in der Hitze, dad. gek., daß diese Red. in einem gegen Luftzutritt abgedichteten Tellerofen mit drehbarem Herd durchgeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Beschickung des Tellerofens mechan. mit Hilfe eines wassergekühlten, durch eine Führungsstange hin u. her bewegten Pfluges oder mehrerer derartiger Vorr. ständig durchgerührt wird. (D. R. P. 449 584 Kl. 12 i vom 19/1. 1926, ausg. 17/9. 1927.) KAUSCH.

M. P. Applebey und C. Carter, Oxford, *Natriumhypochlorit* in fester, trockener u. beständiger Form erhält man durch Mischen einer konz. Lsg. oder geschmolzener Krystalle von NaOCl mit ganz oder teilweise entwässerten l. Salzen von bestimmtem alkal. Charakter (Natriummetaborat, dreibas. Kaliumphosphat). (E. P. 274 197 vom 16/4. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KAUSCH.

M. P. Applebey und C. Carter, Oxford, *Natriumhypochlorit*. Man mischt eine konz. Lsg. oder geschmolzene Krystalle von NaOCl mit ganz oder teilweise entwässertem Na_2PO_4 u. erhält dadurch ein festes, trocknes u. beständiges Prod. (E. P. 274 198 vom 16/4. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KAUSCH.

Meyer Wildermann, London, *Verfahren zur Herstellung von Alkalichloraten und der Chlorate oder Hypochlorite des Calciums und Magnesiums*. (D. R. P. 449 583 Kl. 12 i vom 13/3. 1921, ausg. 19/9. 1927. — C. 1922. II. 859.) KAUSCH.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Herstellung von pulverförmigem Calciumarsenit*, dad. gek., daß man auf ein Gemisch von CaO u. As_2O_3 Wasserdampf einwirken läßt. (D. R. P. 449 607 Kl. 12 i vom 1/12. 1926, ausg. 19/9. 1927. F. Prior. 29/7. 1926.) KAUSCH.

Silesia Verein Chemischer Fabriken, Ida- u. Marienhütte b. Saarau (Erfinder: **Peter Schlösser**, Berlin-Steglitz, **Kurt Bartsch** und **Georg Alaschenski**), *Verfahren zur Gewinnung von reinem Bleichlorid und Kalisalpeter durch Einwirkung von Salpetersäure auf bleihaltige Rohstoffe*, 1. dad. gek., daß man die Überführung des Pb in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u. nach Oxydation von vorhandenem Fe durch HNO_3 dieses mittels PbCO_3 o. dgl. ausfällt, worauf man die verwendete HNO_3 in Form von KNO_3 dad. zurückgewinnt, daß man die Nitratlsg. mit KCl umsetzt. — 2. dad. gek., daß man Pb-haltige Materialien, gegebenenfalls nach Anreicherung ihres Pb-Gehaltes u. einer reinigenden Vorbehandlung, mit HNO_3 behandelt, aus der erhaltenen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. das Fe mit PbCO_3 ausfällt u. das Pb aus dieser Lsg. in der Hauptmenge mit Chloriden u. den noch in Lsg. gebliebenen Rest desselben mit Sulfaten ausscheidet, während aus der Lsg., z. B. durch Eindampfen u. Krystallisierenlassen, Salpeter gewonnen wird. — 3. dad. gek., daß man die nach dem Auskrystallisieren von KNO_3 erhaltene Lsg. in den Kreisprozeß zurückführt. (D. R. P. 449 739 Kl. 12 n vom 18/11. 1925, ausg. 20/9. 1927.) KAUSCH.

R. H. Stevens, G. C. Norris und W. N. Watson, Broken Hill, Rhodesia, *Reinigen von Zink-, Kupfer- und Vanadiumlösungen*. Durch Auslaugen zerkleinerter

Zink-, Kupfer- oder Vanadiumerze mit Säuren, besonders H_2SO_4 erhaltene Lsgg. werden mit ZnO , CaO , Kalkstein o. dgl. neutralisiert, der entstehende Nd. von gallertartiger $Si(OH)_4$ durch Erwärmen u. Rühren der Mischung verdichtet u. abgetrennt. Zwecks Gewinnung mitgefällter Metalle wird der Nd. mit verd. Säuren gewaschen, gegebenenfalls mit den noch freie Säure enthaltenden, bzw. mit frischer Säure versetzten Filtraten früherer Waschungen. (E. P. 274 297 vom 23/8. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

W. Eilender, Paul Oberhoffer †. Nekrolog. (Stahl u. Eisen 47. 1509—11.) EIS.
Schuster, *Der Drehrohfen und sein Betrieb*. Überblick über die Aufgaben, die Anwendungs- u. Entwicklungsmöglichkeiten des Drehrohrofens. (Chem.-Ztg. 51. 666—67. 708—10. 727—28. Brunsbüttelkoog.) SIEBERT.

P. Wilh. Döhmer, *Einsatzhärtmittel, ihre Zusammensetzung, Untersuchung und Bewertung*. Einteilung der zum Härten des Stahles verwandten Härtepulver in Hauptgruppen, Arbeitsweisen zur Best. der Feuchtigkeit, der Soda u. der Erdalkalien u. Angaben über die Zus. der gebräuchlichen Mittel. (Chem.-Ztg. 51. 725—26. Schweinfurt.) SIEBERT.

K. v. Kerpely, *Über einige Fehlerscheinungen bei der Herstellung von weichem, nichtsiliciertem Stahl*. Die auftretenden Materialschäden werden teils auf die Verwendung von geseigertem Stahl, teils auf zu geringe Walztemp. zurückgeführt. Zur Vermeidung der von der Desoxydation im Siemens-Martinofen herrührenden Seigerungen empfiehlt Vf. — nach gemeinsam mit Pohl ausgeführten Verss. — die Verwendung von ternären Legierungen als Schlußdesoxydierer. Bei der Herst. von weichem, unsiliciertem Material ist ein $FeCTi$ -Zusatz neben einem geringeren Al-Zusatz besonders geeignet. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31. 517—20. Berlin.) EISNER.

W. Eilender und **W. Oertel**, *Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Eigenschaften des Stahles*. Vf. haben den Einfluß des O_2 -Gehaltes auf die kennzeichnenden Eig. von Kugel- u. Kugellagerstahl, Messerstahl, Schnellrehstahl, Wolfram-Magnetstahl, Chromnickelbaustahl, Transformatoreisen u. Flußstahl untersucht u. festgestellt, daß im allgemeinen die Güte u. Verwendbarkeit der Stähle mit steigendem O_2 -Gehalt abnimmt. Bei verschiedenem C-Gehalt des Transformatoreisens ergaben sich die geringsten Watterverluste, wenn die Gehalte an O_2 u. C prakt. gleich waren. (Stahl u. Eisen 47. 1558—61.) EISNER.

Günter, *Kaltverarbeitung von Flußeisen und Stahl durch Ziehen*. Zusammenfassender Bericht über die Stahlveredlung durch Kaltverarbeitung. (Metallbörse 17. 1573—74. 1629—30. 1685—87. 1741—42. 1911—12.) EISNER.

Hengstenberg, *Der Einfluß eines Nickelzusatzes auf einige Kupferlegierungen*. Vf. erörtert an der Hand von älteren u. neueren Arbeiten verschiedener Forscher den günstigen Einfluß, den wenige Procente Ni auf Cu u. Cu-Legierungen ausüben. (Metallbörse 17. 1965—66. 2021—22. 2077—79. Aachen.) EISNER.

A. W. Allen, *Frühgeschichte des Cyanidprozesses*. Geschichte der Erfindung u. der Erfinder der Cyanidlaugerei. (Engin. Mining Journ. 124. 371—74.) ENSZLIN.

H. Wittek, Beuthen, *Reduktion von Erzen*. Die Abfallerzeugnisse von der Herst. von $CaCN_2$ aus CaC_2 u. N_2 , Kohle, H_2 , andere reduzierende Gase u. Hitze werden zur Red. von Erzen verwendet. Die Herst. von $CaCN_2$ u. die Red., z. B. von Galmei, kann gleichzeitig in demselben Ofen, aber auch in verschiedenen Öfen erfolgen. Das erhaltene $CaCN_2$ ist carbidfrei, carbidhaltiges $CaCN_2$ kann durch Verwendung als Reduktionsmittel carbidfrei erhalten werden. (E. P. 274 803 vom 2/11. 1926, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 26/7. 1926.) KÜHLING.

F. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Eisenlegierungen*. Die Legierungen enthalten außer Fe etwa 3% C, 3—8% Mn, 1—5% Si u. bis zu 4% Ni oder 6—12% Mn u. 3—7% Si, sie sind unmagnet. oder nur schwach magnet. (E. P. 274 035 vom 18/3. 1927, Auszug veröff. 31/8. 1927. Prior. 9/7. 1926.) KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, übert. von: **E. Piwowarsky**, Aachen, *Guß Eisen*. Das Fe wird im geschmolzenen Zustande in den Vorherd einer Feuerung gebracht, welcher mit großer Geschwindigkeit gedreht wird. Es wird dabei von Gaseinschlüssen u. anderen nicht metall. Verunreinigungen befreit. (E. P. 274 457 vom 8/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 15/7. 1926.) KÜHLING.

E. Piowarsky und **P. Oberhoffer**, Aachen, *Eisen und Stahl*. Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent wird in einem Vorgang ein Erzeugnis mit einem Geh. von weniger als 1,5% C bereitet u. in Blöcke oder Formstücke gegossen. (E. P. 274 419 vom 16/3. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 15/7. 1926. Zus. zu E. P. 267 939; C. 1927. II. 498.) KÜHLING.

H. E. Sundberg, Stockholm, *Elektrolytische Gewinnung von Kupfer oder Kupferlegierungen*. Als Elektrolyt dienen Lsgg., welche CuCl oder andere Halogenide des Cu, gegebenenfalls neben geeigneten Verb. des Zn, Sn, Ni oder mehrerer dieser Metalle, ferner eine Halogenverb. eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des NH₄ — zwecks Erhöhung der Löslichkeit der Halogenkupferverb. — u. einen Stoff enthalten, der das Kathodenpotential erhöht, z. B. eine geeignete Verb. eines anderen Metalles, ein Kohlenhydrat, einen Eiweißstoff o. dgl., aber kein Öl. (E. P. 274 477 vom 13/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 13/7. 1926.) KÜHLING.

Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., Westminster und **N. R. Davis**, Manchester, *Hochschmelzende Metalle*. Die gepulverten Metalle, z. B. Zr, werden im hohen Vakuum auf Temp. erhitzt, bei denen anhaftende Gase verflüchtigt werden, aber nicht chem. auf die Metalle einwirken; hierauf wird, gegebenenfalls nach vorübergehender Erhitzung auf höhere Temp. immer im hohen Vakuum abgekühlt u. schließlich bei gewöhnlichem oder erniedrigtem Druck, in Luft oder einem anderen Gas auf Sinter-temp. erhitzt. Z. B. erhitzt man Zirkonpulver zunächst auf 350°, steigert die Temp. auf 800—1000°, läßt abkühlen u. erhitzt dann durch Induktion oder Gleichstrom bis annähernd zum F. (E. P. 274 283 vom 26/7. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KÜHLING.

Soc. Italiana di Electrochimica, Rom, *Aluminium*. Zwecks Herst. von metall. Al auf elektrolyt. Wege wird Al(OH)₃ durch Preßdruck oder Bindemittel, wie Gelatine, Leim, Säuren oder Salze, zu kleineren oder größeren Stücken geformt, diese im elektr. Ofen getrocknet u. elektrolysiert. (E. P. 274 108 vom 8/7. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 8/7. 1926.) KÜHLING.

E. Breuning, Hagen, *Behandlung von aus Kupfer und Nickel bestehenden Gegenständen*. Die Gegenstände werden, z. B. bei etwa 80° mit wss. Lsgg. von Fe₂(SO₄)₃ behandelt, gegebenenfalls in Ggw. von Luft, O₂, Persulfaten, Ce₂(SO₄)₃ o. dgl. Cu geht in Lsg., Ni wird nicht angegriffen. (E. P. 274 064 vom 27/6. 1927, Auszug veröff. 31/8. 1927. Prior. 10/7. 1926.) KÜHLING.

J. Blackford, Newbury, *Flußmittel für das Verlöten von Eisen und Messing*. bestehend aus 1 Teil wasserfreiem ZnCl₂, 8 Teilen fein gemahlenem NH₄Cl u. 1½ Teilen NaF. (E. P. 274 693 vom 16/11. 1926, ausg. 18/8. 1927.) KÜHLING.

Georg Bulle, *Wirtschaftliche Bewertung des Einsatzes, der Roheisensorte und der Betriebsbedingungen im Hochofenbetrieb*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen 1927. (16 S.) 4°. [Kopft.] = Bericht d. Hochofenausschusses d. Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Nr. 85 = Gruppe A, Nr. 6. M. 2.40.

Max Kirchner, *Taschenbuch der gesamten Schweißtechnik*. Leipzig: O. Leiner 1927. (VIII, 324 S.) kl. 8°. Lw. M. 4.50.

IX. Organische Präparate.

Erich Guttman und **Friedrich Klema**, *Die Citronensäureindustrie Siziliens*. (Chem.-Ztg. 51. 705—06. 726—27. — C. 1927. II. 1312.) SIEBERT.

S. Danilow, *Synthese von Estern durch Kondensation von Aldehyden*. I. Alkohole des Fuselöls können auf techn. wertvollere Ester verarbeitet werden, indem man sie katalyt. zu entsprechenden Aldehyden oxydiert u. die Aldehyde dann nach TRISCHENKO (Über die Einw. von Aluminiumalkoholaten usw. [russ.] St. Petersburg 1906) mittels Aluminiumalkoholaten kondensiert. — 1. Oxydation. Die Aldehydausbeute beträgt beim Überleiten von Amylalkoholdämpfen über Cu-Späne bei 500° 20—25%, in Ggw. von Luft 12%, über reduziertes Cu bei 400—450° 35%, über Messing bei 510—520° 43% (daneben entstehen ca. 5% CO u. gesätt. KW-stoffe). Bei Verwendung von Zn bei ca. 580° wird die Ausbeute von 40—70% neben 10—15% Gas erreicht. In Ggw. von zinkiertem Eisenblech wird bei 420—510° die Ausbeute von 40—45% erzielt. Etwas höher sind bei 500° die Ausbeuten bei Verwendung von auf Bimsstein reduzierten Cu u. Zn; oberhalb 580° tritt eine starke Entw. von ungesätt. KW-stoffen ein. Bei Verwendung von auf akt. Kohle (aus Gasmasken) reduzierten Cu u. Zn erreichten die Ausbeuten bei 450—500° 50—60%. Eine viel wirksamere

Unterlage stellt die gewöhnliche Birkenkohle dar; eine 50—60%_{ig}. Ausbeute findet bereits bei 300—330° statt; bei stärkerem Erhitzen wird der Alkohol zers. — 2. Kondensation. Das als Katalysator wirkende *Al-Amylat* wird auf einem der folgenden Wege dargestellt: 1. Man behandelt trockene Al-Späne mit H₂, dann mit HCl-Gas, dann wieder mit H₂, gießt Amylalkohol darauf u. kocht auf. 2. Man erwärmt 100 Tle. Al mit Amylalkohol u. 1—2 Tle. Anilhydrochlorid oder mit Amylalkohol u. HgCl₂ oder SnCl₄. *Al-Isobutylat* wird hergestellt aus 15 g Al u. 160 g Isobutylalkohol mit 0,03 g HgCl₂, lieber unter Zusatz von Bzl., da die benzol. Lsg. monatelang unverändert bleibt. Die Kondensation ließ man in einem Einschmelzrohr bei Zimmertemp. vor sich gehen; nur *Methylformiat* wurde unmittelbar aus einem Gemisch von Trioxymethylen u. Al-Methylat abdestilliert. Die Ausbeute an Methylformiat war 90—96%_o, am *Isobuttersäureisobutylester* 85%_o, sonst wesentlich geringer. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man die Rk. in der Lsg. (meist in Bzl. oder CCl₄) ausführt, erst bei 0° (um die Aldolkondensation zu vermeiden), später bei 30° im Falle des *Valeraldehyds*, bei 40—45° im Falle des *Isobutyraldehyds*. Aus dem Reaktionsprod. wird das Lösungsm. abdestilliert, dann der Ester mit Wasserdampf übergetrieben. Benutzt man das Alkoholat eines fremden Alkohols, so bildet sich ein Gemisch der Ester, das in der Parfümerie sich ebenso verwenden läßt, wie die reinen Ester; so wurden aus Al-Amylat u. Propionaldehyd *Propionsäurepropylester* u. *Propionsäureamylester* erhalten. Einige am besten gelungene Verss.: 1. 50 g Valeraldehyd, 4 g Al-Amylat, verd. mit Amylalkohol, bei 0—40°, schließlich bei 80°; Ausbeute 90%_o. 2. 100 g Valeraldehyd, 4 g Al-Amylat, verd. mit Amylalkohol, bei 0—25°, schließlich bei 80°; Ausbeute 96%_o *Valeriansäureamylester*. 3. 200 g Isobutyraldehyd, 7 g Al-Isobutylat, verd. mit einem Bzl.-Isobutylalkoholgemisch (5:1), bei 20—50°, schließlich bei 80°, Ausbeute 96%_o. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 66—88.) BIKERMAN.

L. B. Holliday & Co. Ltd. und Cecil Shaw, Deighton, Huddersfield, England, *Herstellung von Chlor- und Bromanil*. *p*-Nitrosophenol wird in saurer Lsg. oder Suspension mit Cl₂ bzw. Br behandelt. — Das Verf. liefert sehr reine Prodd. in hohen Ausbeuten. Z. B. wird in ein Gemisch von reinem *p*-Nitrosophenol u. 30%_{ig}. HCl ein starker Cl₂-Strom eingeleitet u. die Temp. langsam auf 90° gesteigert. Das Einleiten des Gases wird nach Beendigung der Absorption abgestellt, der hellbraune amorphe Nd. abfiltriert, gewaschen u. das rohe *Chloranil* aus Bzl. umkrystallisiert. — Gibt man zu einem Gemisch von reinem *p*-Nitrosophenol u. Eg. Br, erwärmt das Gemisch allmählich auf 95°, dest. das überschüssige Br ab, verd. das Gemisch mit W., filtriert, wäscht aus, löst den entstandenen braunen Nd. in 92%_{ig}. HNO₃ u. fällt ihn mit W. wieder aus, so erhält man reines oder nahezu reines *Bromanil*. (E. P. 274 700 vom 26/11. 1926, ausg. 18/8. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Diarylaminen*. (D. R. P. 448 949 Kl. 12 q vom 1/10. 1925, ausg. 1/9. 1927. Schwz. Prior. 30/7. 1925. — C. 1927. I. 804.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Theodor Mariam, Wolfen, Kr. Bitterfeld und Wilhelm Buttenschön, Dessau), *Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus Aminoverbindungen oder Säureamiden und Acetaldehyddisulfonsäure*, dad. gek., daß man Acetaldehyddisulfonsäure oder ihre Salze auf aliph. oder arom. Aminoverbb. bzw. auf Säureamide einwirken läßt. — Die in der Seitenkette 2 Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kondensationsprodd. nach Art der SCHIFFSchen Basen der allgemeinen Formel: R·N:CH·CH(SO₃H)₂ [R = Alkyl, Aryl oder Säurerest] bieten in noch höherem Maße als die Aldehyddisulfit-Kondensationsprodd. die Möglichkeit, wl. Aminoverbb. ohne Zusatz von Säure in W. ll. zu machen. Sie sind selbst dann noch in W. l., wenn sie sich von höher molekularen Aminoverbb. herleiten, deren Aldehyddisulfitverbb. bereits wl. sind. Hierauf u. auf ihrer leichten hydrolyt. Spaltbarkeit beruht unter anderem ihre Verwendung als Zwischenprodd. zur Herst. von *Azofarbstoffen*. Kondensationsprodd. aus der CH(SO₃H)₂·CHO mit freie NH₂-Gruppen enthaltenden Farbbasen, können unmittelbar als Farbstoffe verwendet werden. Z. B. wird *acetaldehyddisulfonsaures Kalium* in w. wss. Lsg. mit *Methylaminhydrochlorid* behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das farblose Kondensationsprod. aus. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der *Kondensationsprodd.* aus: *acetaldehyddisulfonsaurem Ba* u. *Harnstoff*, Krystalle, — *acetaldehyddisulfonsaurem Natrium* u. *m*-Aminophenol, des *m*-oxyanilidoacetaldehyd-

disulfonsauren Na, — acetaldehyddisulfonsaurem Kalium u. o-Dianisidin, des o-dianisidindiacetaldehyddisulfonsauren K; die Prodd. lassen sich aus der wss. Lsg. mit Alkalichlorid in fester Form ausscheiden, — sowie aus: acetaldehyddisulfonsaurem Na u. Chrysoidinbase, dunkelbraunes Pulver, färbt Acetateide aus neutralem Bade in sattem Rotgelb an. (D. R. P. 448 738 Kl. 12 q vom 3/4. 1925, ausg. 26/8. 1927.) SCHO.

Kurt Fricker, Berlin-Charlottenburg, *Darstellung von N-Monomethyl-p-aminophenol*, darin bestehend, daß man p-Aminophenol mit methylschwefelsauren Salzen unter Wärmezufuhr behandelt. — Die techn. leichte u. billige Arbeitsweise führt zu guten Ausbeuten. Z. B. wird p-Aminophenol mit 1 Mol. methylschwefelsaurem Na u. W. unter Rückfluß ca. 6—8 Stdn. bis zur völligen Umsetzung der Base gekocht. Die k. Lsg. wird mit Na₂CO₃ behandelt u. nach Absaugen des p-Aminophenols das Filtrat ausgeäthert. Das N-Monomethyl-p-aminophenol wird dann durch Neutralisation mit H₂SO₄ als Sulfat aus der äth. Lsg. erhalten. (D. R. P. 449 047 Kl. 12 q vom 3/10. 1923, ausg. 2/9. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Geza Austerweil, Boulogne a. d. Seine, Frankr., *Herstellung von 1-Methyl-4-isopropyl-3-oxybenzol (Thymol)*, darin bestehend, daß man 2-Nitro-1-methyl-4-isopropylbenzol durch chem. oder elektrolyt. Red. in das Azoxymethylisopropylbenzol bzw. durch chem. Red. in das 2-Hydroxylamino-1-methyl-4-isopropylbenzol nach den üblichen Methoden überführt, die Azoxy- bzw. die Hydroxylaminoverb. durch Behandeln mit konz. oder verd. H₂SO₄ in p-Oxyderivv. umlagert, gegebenenfalls das Gemisch von p- u. o-Oxyazomethylisopropylbenzol der reduzierenden Spaltung mit Na₂S₂O₄ unterwirft, das 2-Amino-1-methyl-4-isopropylbenzol von den beiden isomeren Aminostitutionsprodd. des Thymols abtrennt u. schließlich in den in beiden Fällen gewonnenen Aminophenolderivv. die NH₂-Gruppe in der üblichen Weise gegen H ersetzt. — Man läßt z. B. in A. gel. 2-Nitro-1-methyl-4-isopropylbenzol zu einer Lsg. von Na in reinem CH₃OH 95⁰/₁₀₀ig. zufließen, erhitzt einige Stdn. unter Rückfluß, dest. die Alkohole größtenteils ab, gießt in Eiswasser, dekantiert das Öl, wäscht mit W. u. treibt die unveränderte Nitroverb. mit Wasserdampf ab. Der Rückstand besteht aus 2,2'-Azoxy-1-methyl-4-isopropylbenzol, kristallin. Pulver, F. 101⁰, l. in Chf. u. konz. H₂SO₄, unl. in W. Die Azoxyverb. kann auch durch elektrolyt. Red. der in ca. 9—12⁰/₁₀₀ig. NaOH suspendierten Nitroverb. an einer Ni-Kathode u. einer Anode aus Pt, Cu oder Ni erhalten werden. Erwärmt man die Azoxyverb. mit konz. H₂SO₄ 1 Stde. unter Umrühren, neutralisiert genau mit NaOH, versetzt mit Na₂S₂O₄, macht stark alkal., nimmt das Reaktionsprod. in Bzl. auf, dest. das Bzl. bei 90—100⁰ im CO₂-Strom ab u. dest. den Rückstand im Vakuum, so geht zunächst das 2-Amino-1-methyl-4-isopropylbenzol, Kp.₇₅₁ 241⁰, über. Der Rückstand enthält das 2-Amino-5-oxy- u. das 2-Amino-3-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol braune Krystalle, F. 163—165⁰, die in Bzl. gel. u. mit HCl-Gas als Hydrochloride gefällt werden. Aus diesen erhält man durch Ersatz der NH₂-Gruppe gegen H in bekannter Weise in guter Ausbeute Thymol, F. des Rohprod. 48⁰. — Sättigt man eine 70⁰/₁₀₀ig. alkoh. CaCl₂-Lsg. mit 2-Nitro-1-methyl-4-isopropylbenzol, gibt zu der k. Lsg. Zn-Staub unter Schütteln, rührt 1 Stde. k. u. erwärmt dann eine weitere Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß, nutsch ab, dampft den A. aus der Lsg. ab u. gießt bei beginnender Ölauscheidung auf ein Gemisch von NaOH u. Eis, so scheidet sich das 2-Hydroxylamino-1-methyl-4-isopropylbenzol ab. Man filtriert, löst es in konz. H₂SO₄ 66⁰/₁₀₀ig. erwärmt schwach, verd. mit NaHSO₃-Lsg. u. fällt aus der Lsg. das 2-Amino-5-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol, F. 178⁰, l. in A., wl. in Ä. Durch Diazotieren u. Red. der in Bzl. gel. Base erhält man dann wie oben Thymol. (D. R. P. 448 950 Kl. 12 q vom 31/8. 1923, ausg. 3/9. 1927. E. P. 221 227 vom 30/8. 1924, Auszug veröff. 29/10. 1924. D. Prior. 30/8. 1923. F. P. 584 887 vom 25/8. 1924, ausg. 17/2. 1925. D. Prior. 30/8. 1923. Schwz. P. 112 397 vom 27/8. 1924, ausg. 16/11. 1925. D. Prior. 30. u. 31/8. 1923.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Josef Haller, Wiesdorf), *Darstellung von Isatinen der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß man die Oxaminsäurehalogenide von prim. Aminen der Naphthalinreihe oder deren Kernsubstitutionsprodd. in üblicher Weise mit kondensierenden Mitteln, wie wasserfreiem AlCl₃, FeCl₃ oder H₂SO₄, behandelt. — Am N-unsubstituierte Isatine konnten auf diesem Wege aus den Oxaminsäurechloriden prim. arom. Amine der Benzolreihe bisher nicht erhalten werden. Die Kondensation erfolgt hier dagegen glatt. Z. B. setzt man zu in Nitrobenzol gel. β-Naphthylloxaminsäurechlorid, F. 114—115⁰, unter Rühren bei 40—50⁰ allmählich AlCl₃, steigert dann die Temp. auf 80⁰, gießt auf Eis, nachdem eine Probe nach Abblasen des Lösungsm. in verd. NaOH vollkommen l. ist,

u. dest. das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Das *2,1-Naphthisatin*, dunkelrote Kristalle, wird in einer Ausbeute von 75—80% der Theorie erhalten. — Erhitzt man *α-Naphthyloxaminsäurechlorid*, F. 86°, mit AlCl₃ ca. 8 Stdn. auf 80—85° bis zur Beendigung der HCl-Entw. u. trägt die Schmelze in mit HCl versetztes W. ein, so gewinnt man das *1,2-Naphthisatin*. — Trägt man *8-Chlor-1-aminonaphthalinhydrochlorid* bei niedriger Temp. unter Rühren in ein Gemisch von Chlorbenzol u. *Oxalylchlorid* ein, wärmt nach erfolgter Lsg. auf ca. 60° an, setzt dann in kleinen Anteilen innerhalb 2—3 Stdn. AlCl₃ zu, gießt auf Eis u. bläst das Chlorbenzol mit Wasserdampf ab, so erhält man das *9-Chlor-1,2-naphthisatin*, das nach Reinigung über die *Disulfidverb.* aus Eg., in dem es h. ll. ist, in dunkelroten Blättchen, F. 293°, kristallisiert. (D. R. P. 448 946 Kl. 12 p vom 4/12. 1925, ausg. 1/9. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Arthur George Green, Hersharn, England, *Herstellung von Oxydationsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe* durch Oxydation mit Luft, Sauerstoff oder O₂-haltigen Gasen in einer Rk.-Kammer, deren Wandungen mit einer katalyt. unwirksamen Schicht, z. B. Asbestpulver u. Na-Silicat, überzogen sind u. die unterteilt ist durch gelochte u. mit mit V₂O₅ überzogene Bimssteinstücke bedeckte Platten. In die Zwischenräume zwischen den Platten sind Streudüsen angeordnet, die W. in feinsten Verteilung austreten, das sofort verdampft u. zur Abführung der Rk.-Wärme u. Regelung der Arbeitstemp. dient. Durch die bessere Wärmeleitung des W.-Dampfes wird ferner eine Überhitzung der Katalysatoroberflächen u. eine evtl. vollständige Verbrennung der KW-Stoffe vermieden. Diese Anordnung dient insbesondere zur Herst. von *Phthalsäureanhydrid* aus Naphthalin u. von *Anthrachinon* aus Anthracen. (E. P. 249 973 vom 6/2. 1925, ausg. 29/4. 1926.) M. F. MÜLLER.

Emil Scheller, Deutschland, *Herstellung von Arsinsäuren* aus arom. Diazoverbb. vom Typus R—N=N—Cl u. Arsenhalogeniden bei Ggw. einer ganz geringen Menge oder Abwesenheit von W. u. eines Kupfersalzes als Katalysator. Es wird z. B. die Aminverb. in Eg., CH₃·OH oder CCl₄ gelöst, AsCl₃ u. CuCl zugesetzt u. unter Kühlung mit einer 30—40%ig. NaNO₂-Lsg. diazotiert. Nach dem Absitzen u. Abtrennen der Diazolsg. wird das Lösungsm. abdest. u. der Rückstand mit W. erhitzt, wodurch unter N₂-Entw. die entstandene Arsinsäure z. T. ausfällt. Nach dem Abkühlen u. Absaugen der rohen Säure wird der Rest durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen. Das Rohprod. wird durch Lösen in Na₂CO₃ u. Ausfällen mit HCl gereinigt. Z. B. werden 67,5 Teile p-Aminoacetophenon in der 5-fachen Menge Eg. gelöst u. nach Zusatz von 137 g AsCl₃ u. 5 g CuCl unter Kühlung 37 g NaNO₂ in 50 cem W. gelöst zugegeben. Nach dem Abdest. des Eg. unter Druck erhält man durch Kochen mit W. u. nach dem Abkühlen die Acetophenon-1-Arsinsäure. Ersetzt man den Eg. durch 700 cem Methylalkohol, so gibt man vor dem Zusatz der NaNO₂-Lsg. 52 g konz. H₂SO₄ zu. In gleicher Weise liefert p-Nitroanilin die *p-Nitrophenylarsinsäure*, Oxyaminopyridinchlorhydrat die *α-Oxy-β-pyridinsäure* u. p-Aminobenzaldehyd die *p-Benzaldehydarsinsäure*. (F. P. 624 028 vom 3/11. 1926, ausg. 6/7. 1927. Oesterr. Prior. 9/11. 1925.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ludwig Benda**, Mainkur und **Otto Sievers**, Fechenheim b. Frankfurt a. M., *Darstellung von Benzoxazolonsarsinoxyden*. (A. P. 1 635 167 vom 19/6. 1925, ausg. 12/7. 1927. D. Prior. 25/6. 1924. — C. 1927. I. 2139 [D. R. P. 441 464].) SCHOTTLÄNDER.

Einsiedler Brauhaus, Einsiedel b. Chemnitz (Erfinder: **Hugo Haehn**, Neu Finkenkrug b. Berlin), *Verfahren zur Gewinnung von Nucleinsäure aus Hefe*, dad. gek., daß man aus der Hefe zunächst die Nucleinsäure in an sich bekannter Weise in der Form ihres Fe-Salzes oder eines anderen Schwermetallsalzes abscheidet, dieses mit wss. Na-Acetatlsg. auslaugt, vom abgeschiedenen Fe(OH)₃ absaugt u. aus dem Filtrat die Nucleinsäure mit HCl unter Zusatz von A. fällt. — Gegenüber den bisher üblichen Verff. wird der große Ballast an W. vermieden. Z. B. wird abgepreßte Hefe mit starker NaOH übergossen u. verührt. Nach dem Kochen säuert man mit soviel Eg. an, daß ganz schwach saure Rk., also eine p_H von ca. 5—6, eintritt. Andernfalls würde Fällung der Nucleinsäure durch die starke CH₃CO₂H erfolgen. Die von der Hefe abzentrifugierte Fl. wird mit 1%ig. FeCl₃-Lsg. versetzt, wobei sich *nucleinsaures Fe* abscheidet, das abgesaugt u. mit 10%ig. Na-Acetatlsg. ausgelaugt wird. Das abgeschiedene Fe(OH)₃ wird abgenutscht, der Fe-Rückstand mit wenig W. gewaschen u. das mit dem Waschwasser vereinigte klare Filtrat (wss. Lsg. von *nucleinsaurem Na*) mit dem gleichen Vol. A. u. verd. HCl versetzt. Der Nd. wird abfiltriert, mit A. gewaschen u. die *Nucleinsäure* getrocknet. (D. R. P. 448 947 Kl. 12 p vom 12/10. 1924, ausg. 2/9. 1927.) SCHO.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Karl Reinking, *Die ältesten Bücher über den Zeugdruck*. Aufzählung der bisher bekannten Bücher über Zeugdruck von seinen Anfängen an bis zum 19. Jahrhundert. (Melliands Textilber. 8. 788—90.) BRAUNS.

Kurt H. Meyer, *Zur Physik und Chemie der Färbvorgänge*. IV. Mitt. **Hans Fikentscher** und **Kurt H. Meyer**: *Über die Vorgänge beim Färben der Seide und Wolle*. (III. vgl. Melliands Textilber. 7. 605; C. 1926. II. 1788.) In Forts. seiner Unterss. über die Chemie der Färbvorgänge studiert Vf. das Verh. der Naturseide gegenüber Säuren u. sauren Farbstoffen. Gewöhnlich entbastete Naturseide wird in gleicher Weise wie früher bei Wolle mit Säuren u. sauren Farbstoffen behandelt. Es zeigte sich, daß nach 5-std. Behandlung die Einstellung des Gleichgewichts eingetreten war u. daß von einer konstanten Menge Seide maximal stets äquivalente Mengen Säuren, ganz unabhängig von der Art derselben, gebunden werden. Die Seide zeigt also ein analoges Verh. wie die Wolle, nur ist bei letzterer das Säurebindungsvermögen 3—4-mal größer. Dagegen ist bei der Seide das Lösungsvermögen für Monosulfosäuren u. für bas. Farbstoffe ausgeprägter als bei der Wolle, wie an Verss. über die Gleichgewichte bei der Verteilung von *o*-Nitranilin zwischen Wolle, Seide, Silkworm, acetylierter Wolle u. Casein u. W., die dem HENRYschen Gesetz folgen, gezeigt wird. Auf diesen beiden zum Teil sich überlagernden Vorgängen der Lsg. u. der Salzbdg. beruhen die Vorgänge beim Färben der tier. Faser mit sauren Farbstoffen. Das Lösungsvermögen der Celluloseester unterscheidet sich von dem der tier. Faser nur graduell u. ist für erstere beim *o*-Nitranilin etwa 10-mal größer als bei der letzteren. Zum Schluß folgen noch einige allgemeine Bemerkungen über Lsg. u. Adsorption. (Melliands Textilber. 8. 781—85.) BRAUNS.

Willy Alterhoff, *Das Färben von gemischten Geweben aus Baumwolle und Kunstseide*. Beim Färben von gemischten Geweben aus Baumwolle u. Kunstseide zeigt sich der Übelstand, daß letztere stärker angefärbt wird. Um ein gleichmäßigeres Anfärben zu bekommen, benutzt Vf. folgendes Verf.: Das zu färbende Rohgewebe wird in einem kochenden Bade, das im l 1 g Na₂CO₃ u. 1/2 g Monopoleisee enthält, 1/2 Stde. bewegt u. gespült. Die Ware kommt dann in ein Säurebad, das 20% Na₂SO₄ (kryst.) u. 1 g Monopolbrilliantöl oder Avicol KM im l enthält, nach einer Viertelstde. fügt man den gut angerührten Farbstoff hinzu u. läßt 3/4—1 Stde. bei Kochtemp. ausfärben. Nach dem Auswaschen wird noch mit Essig- oder Ameisensäure schwach aviviert. Geeignete Farbstoffe werden genannt. (Melliands Textilber. 8. 795 bis 796.) BRAUNS.

B. Melis, *Die Hydroseudosulfocycansäure in der Färberei von Baumwolle*. (Vgl. S. 45.) Das in k. W. in geringem Maße mit orangeroter Farbe l. Na-Salz der Hydroseudosulfocycansäure färbt Baumwolle gelb, u. diese Färbung zeigt sich lichtbeständig. Die Fixierung der Farbe auf der Faser beruht vermutlich auf der Umwandlung von Mercaptan in unlösliches Disulfid u. geht um so leichter vor sich, als die Hydroseudosulfocycansäure kolloidalen Charakter hat u. bei der Einw. des Alkalis (Na-Salz) auf die Baumwolle in erster Phase ebenfalls ein Kolloid entsteht. Die Farblsg. wird durch Versetzen des Ausgangsprod. mit 30%ig. NaOH oder Na₂S, Hinzufügen von h. W. u. Dekantieren der Fl. vom unl. Teil dargestellt. Die gefärbte Baumwolle zeigt sich beim Dehnen, Reiben, Kochen, bei Säure- u. Schwefeleinw. beständig. Nur Chlor u. Alkalien verursachen eine leichte Veränderung der Farbe. (Annali Chim. appl. 17. 346—51. Palermo.) BENCKISER.

E. Orlow, *Färben von Wolle und Seide durch Diazotieren auf der Faser*. Nach Schilderung der Entw. von Farbstoffen mit β -Naphthol auf pflanzlichen Fasern beschreibt Vf. ein Verf., das gestattet, tier. Fasern durch direkte Diazotierung der Base auf der Faser zu färben. Zu diesem Zweck werden 72 g β -Naphthol mit 110 g H₂SO₄ (D. 1,84) verrieben, ein Mol. einer arom. Base (*p*-Toluidin zur Erzeugung einer gelben, *p*-Nitranilin für eine rote, β -Naphthylamin für eine gelbbraune, Dianisidin für eine lila u. Safranin für eine dunkelviolette Farbe) zugesetzt, das Salzpräparat unter Zusatz von etwas essigsäurem Salz in sd. W. gelöst. In diese Lsg. wird das zu färbende Wollgewebe 5 Min. eingelegt, abgekühlt u. in eine 2%ig. NaNO₂-Lsg. eingetaucht. Nach der Entw. des Farbstoffs wird ausgewaschen u. das Stück mit Ammoniumsulfid nachgewaschen. (Melliands Textilber. 8. 794—95. Charkow, Techn. Inst.) BRAUNS.

B. Klimow und W. Lanin, *Ultramarin und die Möglichkeit, zu seiner Herstellung bituminösen Schiefer zu verwenden*. Die bei der Herst. von Ultramarin gebräuchlichen Infusorienerde u. Goudron können durch Brennschiefer ersetzt werden. Man nimmt z. B. auf 1 Tl. Kaolin 0,9 Tl. Schwefel, 1 Tl. Soda u. 0,5—0,9 Tl. Brennschiefer. — Es erwies sich während der Verss., daß das vorhergehende Trocknen des Kaolins ausschlaggebende Rolle spielt; der Kaolin muß etwas unter 5% W. enthalten. Das überschüssige W. (mit CO₂) zers. Na₂S; ein starkes Glühen des Kaolins, das zur völligen Entfernung des W. notwendig ist; verringert seine Reaktionsfähigkeit. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 89—105.) BIKERMAN.

H. Pomeranz, *Bemerkung zum Artikel W. Siebers: „Über beständige Diazodruckfarben und über eine neue Erklärung der Konstitution der Diazoverbindungen*. SIEBER (S. 1400) muß die Konst. des Azofarbstoffs R—N=N—R(OH) zugeben. Die Aufstellung einer neuen Theorie der Bldg. der Azofarbstoffe aus Diazokörpern hält Vf. für überflüssig. (Melliands Textilber. 8. 794.) BRAUNS.

Gustav Durst und Hans Roth, *Indanthrenfarbstudien*. In Fortsetzung ihrer Indanthrenfarbstudien (vgl. S. 172) dehnen Vf. ihre Unterss. auf *Indanthren gelb GK*, *Indanthren braun R*, *Indanthren orange RRTS* (Teig) u. Pulver aus u. studieren weiter den Einfluß der Konz. u. der Temp. auf die Oxydation des Hydrosulfits. (Melliands Textilber. 8. 785—87.) BRAUNS.

M. Robert-Niku, *Über lösliche Derivate der Küpenfarbstoffe*. Literaturübersicht. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 4. 547—52.) BKM.

—, *Die Zementausschläge (Ausblühungen) und die Zementfarben*. Vf. bespricht kurz die Herst. u. Verwendung der verschiedenen Zementarten, den Abbindungsprozeß des Zements, die Entstehung der Zementausschläge durch Ausscheidung von CaCO₃, durch Anwesenheit von Schwach- oder Leichtbrand im verarbeiteten Zement, durch Verwendung von Mischzementen oder durch Zuschläge zum Zement bei der Herst. des Mörtels u. die Eigg. u. Anwendung der als Zementfarben in Frage kommenden natürlichen u. künstlichen Mineralfarben. (Farben-Ztg. 32. 2767—68. 2832 bis 2833.) BRAUNS.

W. Herbig, *Bemerkung zu dem Aufsatz von E. Ristenpart und R. Petzold: „Die einfache Bestimmung der Netzfähigkeit von Textilölen“*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von RISTENPART u. PETZOLD (S. 508). (Melliands Textilber. 8. 799.) BRAUNS.

Karl Metzger, *Ist der Rostschutzanstrich noch gut?* Es wird ein App. „Penetrator“ des Forschungs- u. Lehrinstituts für Anstreichetechnik, Stuttgart, beschrieben, mit dessen Hilfe Rostschutzanstriche an Ort u. Stelle auf ihre Güte zu prüfen sind. Das Prüfungsverf. u. der Meßapp. beruhen auf dem Nachweis der Wasserdurchlässigkeit einer Farbschutzschicht mit Hilfe des elektr. Stromes. Die Bedeutung des App. liegt darin, daß man damit in den Fällen den Unterrost nachweisen kann, wo der Anstrich äußerlich noch unversehrt erscheint. (Umschau 31. 705—07.) E. JOS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Netz- und Emulgierungsmittel*. Man sulfoniert Mineralöle, mit Ausnahme von Steinkohlenteeröl, zusammen mit aromat. oder hydroaromat. KW-stoffen, indem man entweder ein Gemisch des Mineralöls mit einem KW-stoff sulfoniert, oder einen der genannten Stoffe sulfoniert, den anderen zusetzt u. dann das Gemisch weiter sulfoniert. Als Mineralöle kann man Solaröl, Gelböl, Paraffinöl, Gasöl u. die aus dem Braunkohlenteeröl oder Schieferöl erhältlichen Gemische von KW-stoffen verwenden. Brauchbare KW-stoffe sind Bzl., Xylol, Solventnaphtha, Naphthalin, Anthracen, Tetrahydronaphthalin, Chlorbenzol, Chlornaphthalin usw. Man behandelt eine Mischung aus Solventnaphtha u. Solaröl aus Braunkohlenteer oder eine Mischung aus Gelböl u. Tetrahydronaphthalin oder eine Lsg. von Solaröl in Chlorbenzol mit Chlorsulfonsäure, an Stelle der letzteren kann man auch konz. oder rauchende H₂SO₄ verwenden. (E. P. 271 474 vom 17/5. 1927, Auszug veröff. 13/7. 1927. Prior. 19/5. 1926.) FRANZ.

Adolf Klengenstein, München, *Auffärben von Wildleder*. (D. R. P. 447 254 Kl. 8 m vom 29/11. 1921, ausg. 23/7. 1927. — C. 1924. II. 2206.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Erhöhung der Reibechtheit von Färbungen auf tierischer Faser*. (D. R. P. 447 731 Kl. 8 m vom 21/7. 1925, ausg. 30/7. 1927. — C. 1927. I. 185.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Krzikalla**, Mannheim), *Erzeugung von Färbungen auf der Faser.* (D. R. P. 448 461 Kl. 8 m vom 22/12. 1922, ausg. 18/8. 1927. — C. 1925. I. 1018.)
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Eduard Münch**, Ludwigshafen a. Rh.), *Erzeugung von Farbstoffen oder gefärbten Unterlagen*, dad. gek., daß man Schwefligsäurederiv. N-acylierter Indigo- oder indigoider Farbstoffe in Ggw. oder Abwesenheit von Unterlagen mit verseifenden Mitteln behandelt. — Man klotzt Baumwolle mit einer Lsg. der Natriumbisulfiterb. des N,N'-Diacetylindigos u. geht dann durch ein alkal. Entwicklungsbad, dem man etwas Wasserstoffsperoxyd zugeben kann. Man färbt Wolle unter Zusatz von Essigsäure u. Glaubersalz mit der Kaliumbisulfiterb. des N,N'-Diacetyl-4,4'-dichlorindigos u. entwickelt mit einer verd. NaOH, NH₃ unter Zusatz von Glaubersalz u. H₂O₂, man erhält die grünstichigblaue Färbung des 4,4'-Dichlorindigos. Man färbt Wolle aus einer mit Essigsäure versetzten Lsg. der farblosen Bisulfiterb. des N-Acetyl-3-indol-2-thionaphthenindigo u. entwickelt mit einer verd. Lsg. von H₂SO₄ u. NaNO₂, man erhält rote Färbungen. Beim Vermischen von Natriumaluminatlsg. mit der Bisulfiterb. des N,N'-Diacetylindigos u. Sulfitecelluloseablauge scheidet sich der Indigo in kolloidaler Form ab, nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird der ausgeschiedene blaue Lack filtriert. Einen kolloidalen Indigo erhält man, wenn man die Lsg. der N,N'-Diacetylindigo-bisulfiterb., die mit dispergierend wirkenden Stoffen, wie künstliche Gerbstoffe, Sulfitecelluloseablauge, Seife usw. versetzt sind, mit Alkali behandelt. Auch zur Erzeugung von Drucken eignet sich das Verf. (D. R. P. 448 909 Kl. 22 e vom 24/4. 1925, ausg. 31/8. 1927.)
FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Färben von Baumwolle mit Chromverbindungen von Azofarbstoffen.* Man färbt die pflanzliche Faser mit Chromverb. von Azofarbstoffen aus diazotiertem o-Oxyaminoverbb. oder diazotierten o-Aminocarbonsäuren. Die erzielten Färbungen sind licht- u. waschecht, sie können auf der Faser diazotiert u. entwickelt oder mit Diazoverbb. nachbehandelt werden. (E. P. 271 897 vom 27/5. 1927, Auszug veröff. 27/7. 1927. Prior. 27/5. 1926.)
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben von Celluloseestern oder -äthern.* Man färbt mit Äthern des 1,4-Diamino-2-oxyanthracinons, das in den Aminogruppen durch KW-stoffreste substituiert sein kann, man färbt z. B. Celluloseacetatseide aus wss. Suspension des 1,4-Diamino-2-methoxyanthracinons; man erhält rote bis blaue Färbungen. (E. P. 272 482 vom 26/5. 1927, Auszug veröff. 4/8. 1927. Prior. 8/6. 1926.)
FRANZ.

Heberlein & Co. Akt.-Ges., Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Erzeugung von zweifarbigen Effekten auf Garnen, Geweben usw.* Man behandelt die pflanzliche Faser örtlich mit Phosphorhalogenverb. Man kann das Gewebe mit einer Reserve bedrucken u. mit oder ohne vorherige Behandlung mit Alkalien der Einw. der Phosphorhalogenverb. aussetzen. Man kann das Gewebe auch mit verdicktem Alkali, dem man Farbstoffe zusetzen kann, bedrucken u. dann mit Lsgg. von Phosphorhalogenverb. behandeln. Mercerisiertes Baumwollgarn wird mit einer Gummiverdickung bedruckt, dann durch eine alkoh. Lsg. von NaOH genommen u. schließlich mit einer Lsg. von Phosphoroxychlorid in Toluol behandelt. Ein Gewebe aus Baumwolle u. Viscoseide wird mit einer Reserve bedruckt u. dann mit einer Lsg. von Phosphoroxychlorid in Bzl. behandelt. Ein Baumwollgewebe wird mit verdickter NaOH bedruckt u. dann mit einer Lsg. von POCl₃ in Xylol behandelt. (E. P. 272 165 vom 29/11. 1926, ausg. 27/7. 1927. Prior. 5/6. 1926.)
FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Färbepreparate.* Die bei Dest. von Benzaldehyd oder Terpentin entstehenden Rückstände werden mit H₂SO₄, rauchender H₂SO₄ oder Chlorsulfonsäure sulfoniert. Die Prodd. führen Farbstoffe in fein verteilte Form über. Man vermischt die Farbstoffe mit den Sulfonsäuren mit oder ohne Zusatz von anderen Schutzkolloiden, wie Sulfitecelluloseablauge, u. trockenet erforderlichenfalls. Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von Farbstoffpräparaten aus unl. Farbstoffen, wie Küpenfarbstoffe, Azofarbstoffe, Indophenole usw. Zum Färben von Celluloseacetatseide werden die Präparate mit Seifenlsg. u. W. verd. (E. P. 271 898 vom 27/5. 1927, Auszug veröff. 27/7. 1927. Prior. 29/5. 1926.)
FRANZ.

J. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, *Dispergieren von organischen Verbindungen.* Man vermischt unl. oder nahezu unl. Farbstoffe oder andere organ. Stoffe, die zum

Färben von Celluloseacetatseide geeignete Dispersionen liefern, mit dispergierend wirkenden Mitteln mit oder ohne Zusatz von Schutzkolloiden. Als dispergierend wirkende Mittel verwendet man Seifen, Salze von ungesätt. oder sulfonierten Fettsäuren, Naphthensäuren, der durch Oxydation von Paraffin oder Braunkohlenteer entstehenden Säuren, Harzseifen, Saponine, Lignine oder Ligninsulfosäuren, Kondensationsprod. von CH₂O mit Naphthalinsulfosäuren oder Phenolen oder ihren Sulfosäuren; als Schutzkolloide verwendet man Stärke, Dextrin, Stärkeprod., Leim, Gelatine usw. Man vermischt z. B. Aminoazobenzol mit Seife oder das Indophenol p-Aminodimethylanilin u. 1-Naphthol mit Seifenlsg., Türkischrotöl, Dextrin, trocknet u. pulverisiert. 1,4-Diaminoanthrachinon wird mit dem Kondensationsprod. aus CH₂O u. Naphthalinsulfosäure u. British. gum vermahlen, oder Dianisidin wird mit Saponin oder mit ligninsulfosaurem Na u. Stärke vermahlen. Durch Vermischen der so erhaltenen Pulver erhält man Bäder zum Färben von Celluloseacetatseide. (E. P. 272 896 vom 8/6. 1927, Auszug veröff. 10/8. 1927. Prior. 18/6. 1926.) FRANZ.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, *Erhöhung der Farbstoffaufnahmefähigkeit tierischer Fasern*. (D. R. P. 448 797 Kl. 8 m vom 7/1. 1925, ausg. 26/8. 1927. — C. 1926. II. 649.) FRANZ.

Honoré Toman, Lille, Frankreich und **Georg Jenny**, Basel, Schweiz, *Entschichten von Textilstoffen*. (D. R. P. 448 494 Kl. 8 k vom 1/4. 1924, ausg. 20/8. 1927. F. Prior. 4/4. 1923. — C. 1924. I. 2639.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Schlegel**, Wiesdorf), *Reservieren von Seide*. Das durch das Hauptpatent geschützte Verf. zum Reservieren von Wolle, das darin besteht, daß man die Wolle mit den Schwefelungsprod. der Phenole, wie sie nach den D. R. PP. 406 675, 400 242, 409 782 u. 409 783 erhalten werden können, mit oder ohne Zinnsalz vorbehandelt oder dieselben zum Färbebad zugibt, wird auf Seide übertragen. Man kann die weiße oder mit sauren Farbstoffen gefärbte Seide mit den Schwefelungsprod. der Phenole vorbeizen u. dann die Baumwolle oder Kunstseide mit Benzidinfarbstoffen oder bas. Farbstoffen nachdecken oder man kann das geschwefelte Phenol dem Benzidinfarbstoff zugeben. (D. R. P. 448 847 Kl. 8 m vom 6/12. 1923, ausg. 29/8. 1927. Zus. zu D. R. P. 432 111; C. 1926. II. 2226.) FRANZ.

Otto Bratke, Berlin und **Otto Hesse**, Berlin-Mariendorf, *Herstellung eines Bindemittels für Erd-, chemische und Kalkfarben*, bei dem einzelne an sich bekannte Bindemittel verwertet werden, dad. gek., daß Caragheenmoos, Chinaclay, Alaun, Calciumnitrat, Zinkvitriol, Terpentin, Glycerin, Sulfitlauge, Mineralöl u. venezianisches Terpentinöl gemischt u. nach dem Anrühren mit W. der Farbe zugesetzt werden, um einen wetterbeständigen, waschechten Anstrich zu erzielen. (D. R. P. 448 249 Kl. 22 g vom 30/12. 1924, ausg. 15/8. 1927.) SCHALL.

Paul Scholz, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von blauen Schwefelgüßmassen*, dad. gek., daß dem geschmolzenen Schwefel Ultramarin oder gepulverter Lazurstein zugesetzt wird. — Das Ultramarin kann dem Schwefel bei 130—350° zugesetzt werden; die gefärbte M. behält ihren blauen Ton auch nach mehrmaligem Einschmelzen. (D. R. P. 448 764 Kl. 39 b vom 29/10. 1925, ausg. 27/8. 1927.) FRANZ.

G. Carteret, Boulogne sur Seine, *Titanfarbstoffe*. Mit H₂SO₄ vermischte Lsgg. von TiCl₄ oder mit HCl vermischte Lsgg. von Ti(SO₄)₂ werden bei Ggw. von SiO₂ oder Aluminiumsilicaten, vorzugsweise Kieselgur oder gereinigtem Kaolin erhitzt, wobei sich Ti(OH)₄ auf die einzelnen Körnchen der SiO₂ bzw. des Silicates niederschlägt. Die Menge der freien H₂SO₄ bzw. HCl soll etwa der Hälfte derjenigen Säuremenge entsprechen, welche bei der hydrolyt. Spaltung der Titanverb. frei wird. (E. P. 274 072 vom 30/6. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 12/7. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schnitzspahn**, Offenbach a. M.), *Halbire Diazotierungspräparate*, bestehend aus Mischungen von trocknen neutralen mineralischen Salzen aromatischer nitrierter diazotierbarer Amine mit geeigneten trocknen Verdünnungsmitteln u. Alkalininitren. — Man vermischt salzsaures p-Nitroanilin mit 1,6-naphthalindisulfosaurem Na u. dann mit trockenem NaNO₂. (D. R. P. 447 069 Kl. 8 m vom 28/12. 1924, ausg. 15/7. 1927.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt H. Meyer**, Mannheim und **Curt Schuster**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Azoverbindungen*. (D. R. P. 447 420 Kl. 22 a vom 5/9. 1924, ausg. 23/7. 1927. — C. 1926. I. 2974.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Chromverbindungen von o-Oxyazofarbstoffen*. (D. R. P. 448 141 Kl. 22 a vom 30/5. 1925, ausg. 9/8. 1927. Schwz. Prior. 17/6. 1924. — C. 1926. I. 1047.) FRANZ.

Hans Bucherer, München, *Darstellung bzw. Entwicklung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 448 426 Kl. 8 m vom 18/3. 1925, ausg. 18/8. 1927. — C. 1926. II. 653.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ferdinand Keller** und **Karl Schnitzspahn**, Offenbach a. M.), *Herstellung trockener Diazo- und Diazotierungspräparate*. (D. R. P. 448 728 Kl. 8 m vom 31/1. 1925, ausg. 26/8. 1927. — C. 1927. I. 816 [A. P. 1 607 462].) FRANZ.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, *Darstellung von Entwicklerfarbstoffen*. (D. R. P. 447 625 Kl. 22 a vom 29/3. 1925, ausg. 30/7. 1927. — C. 1926. II. 2354.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Immerheiser** und **Bodo Zschimmer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Pigmentfarben durch Umsetzung von Nitroso-β-naphthol*, zweckmäßig in Form seiner Bisulfitverb., mit Eisensalzen, vorteilhaft in Ggw. von Türkischrotöl oder ähnlichen Zusätzen, in Ggw. oder Abwesenheit von in der Lackfarbenindustrie üblichen Substraten, dad. gek., daß man die Fällung der Eisenverb. in Ggw. von bas. Farbstoffen erfolgen läßt, zweckmäßig, indem man einen Teil des zur Umsetzung erforderlichen alkal. wirkenden Mittels bereits vor Zugabe des bas. Farbstoffes zusetzt. — Von bas. Farbstoffen verwendet man zweckmäßig solche der Malachitgrünreihe, hierdurch kann der Farbton der Pigmentfarben beeinflusst werden. (D. R. P. 448 858 Kl. 22 e vom 2/5. 1925, ausg. 30/8. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Pummerer**, Erlangen und **Ernst Prell**, Leverkusen b. Köln a. Rh.), *Darstellung von Farbstoffen aus Dinaphthylendioxyd*, dad. gek., daß man diese Verbb. mit neutralen oder sauren Oxydationsmitteln behandelt. — Dinaphthylendioxyd in Nitrobenzol u. Eg. suspendiert gibt bei der Oxydation mit PbO₂ einen Farbstoff, swl. in Ä., A., leichter I, in Bzl. mit roter Farbe, wl. in Chlf., II. in Pyridin, Nitrobenzol. Er färbt Wolle u. Baumwolle aus der Küpe violettstichig braun. Oxydiert man das *Dinaphthylendioxyd* in Nitrobenzol mit Benzoylsuperoxyd, so erhält man einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Küpe grau, Wolle schwarz färbt. Oxydiert man Dinaphthylendioxyd neutral mit Benzoylperoxyd, so erhält man ein gelbes Oxydationsprod., das mit H₂SO₄ einen braunroten Küpenfarbstoff, I. in Nitrobenzol, Pyridin, wl. in Bzl., liefert. Eine durch Lösen in H₂SO₄ u. Eingießen in W. hergestellte wss. Suspension von Dinaphthylendioxyd gibt nach dem Oxydieren mit Eisenammoniumalaun einen braunroten Küpenfarbstoff, unl. in Alkali, PAc., wl. in Bzl., II. in Chlf. Beim Durchleiten von ozonisierter Luft oder Sauerstoff durch eine Lsg. von Dinaphthylendioxyd in CCl₄ entsteht ein roter Farbstoff, I. in NaOH, A., wl. in Bzl., Chlf. (D. R. P. 449 121 Kl. 22 e vom 3/1. 1925, ausg. 7/9. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim und **Arthur Wolfram**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 441 586 Kl. 22 b vom 5/7. 1924, ausg. 10/3. 1927. — C. 1926. I. 2850.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Kugel**, Leverkusen), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 448 286 Kl. 22 b vom 1/5. 1924, ausg. 16/8. 1927. — C. 1926. I. 245.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Birkett Wylam, John Edmund Guy Harris und John Thomas, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Küpenfarbstoffderivaten*. Man behandelt die Küpenfarbstoffe mit Alkalihydrosulfiten u. läßt auf die so erhaltene Küpe Alkylschwefelsäurehalide, Oleum, Schwefeltrioxyd oder Chlorsulfonsäure oder die Einwirkungsprodd. der genannten Verbb. auf Pyridin in wss. Lsg. unter Zusatz von tertiären Aminen einwirken. Zu einer aus Flavanthron, NaOH u. Hydrosulfit erhältlichen Küpe gibt man Pyridin u. dann allmählich Methylschwefelsäurechlorid, gleichzeitig läßt man Alkalilauge zu der Mischung laufen, nach kurzem Erwärmen auf 50°, wird gekühlt, mit W. verd. u. filtriert; das erhaltene Prod., eine Mischung des Na-Salzes des Mono- u. Dischwefelsäureesters des Leukoflavanthrons, gibt mit Alkalien eine blauviolette Lsg., die Baumwolle nach dem Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln gelb färbt. An Stelle des Flavanthron kann man Thioindigo, Indigo, N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin usw. verwenden. (E. P. 271 533 vom 21/1. 1926, ausg. 23/6. 1927.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., William Smith und John Thomas, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Leukoderivaten des Flavanthrons oder seiner Derivate*. Man behandelt Flavanthron in starker H₂SO₄ mit einem Metall, Cu. Man trägt eine Mischung von Dichlorflavanthron mit Cu in starke H₂SO₄ unter Rühren u. Kühlen ein; nach dem Filtrieren vom überschüssigen Cu wird das Filtrat unter Kühlen mit W. verd., hierbei scheidet sich das Dihydrodichlorflavanthron in blaugrünen Krystallen ab, die filtrierte, mit W. gewaschen u. im Ofen getrocknet werden; in gleicher Weise kann man das Flavanthron reduzieren. Die Leukoverbb. können in die sauren Schwefelsäureester übergeführt werden; ferner kann man sie mit alkal. Verdickungsmitteln vermischt, zum Bedrucken von Baumwolle verwenden. (E. P. 271 537 vom 26/1. 1926, ausg. 23/6. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Benzanthronfarbstoffe*. 2-Benzanthronyl-1-aminoanthrachinone, erhältlich durch Kondensation von 2-Halogenbenzanthronen mit 1-Aminoanthrachinonen, werden mit sauren Kondensationsmitteln behandelt; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in orangeroten, braunen u. violettbraunen Tönen. 2-Benzanthronyl-1-aminoanthrachinon, aus 2-Chlorbenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon in Ggw. von Cu-Verbb. u. säurebindenden Mitteln, wird mit H₂SO₄ u. Borsäure oder einem Gemisch von AlCl₃ u. NaCl erwärmt. Die Kondensationsprodd. aus 1 Mol. 2,6-Dichlorbenzanthron u. 2 Moll. 1-Aminoanthrachinon oder aus 2-Chlorbenzanthron u. 1-Amino-6-chloranthrachinon oder aus 1 Mol. 2,6-Dichlorbenzanthron u. 1-Amino-4-methoxyanthrachinon werden mit konz. H₂SO₄ erwärmt. Das Kondensationsprod. aus 1 Mol. 2-Chlorbenzanthron u. 1 Mol. 1,6-Diaminoanthrachinon wird mit einer Mischung von AlCl₃ u. NaCl erwärmt. (E. P. 273 656 vom 7/3. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. D. Prior. 1/7. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hugo Wolff, Mannheim), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man Isodibenzanthron oder seine Derivv. mit Chlorsulfonsäure in Ggw. von Selen oder seinen Verb. behandelt. — Man erhält rotviolette Küpenfarbstoffe. (D. R. P. 447 556 Kl. 22 b vom 25/7. 1925, ausg. 26/7. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Braunsdorf, Höchst a. M., Paul Nawiasky, Ludwigshafen a. Rh. und Eduard Holzappel, Höchst a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man Benzanthronylsulfide oder andere Thioäther des Benzanthrons sowie deren Derivv. mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. — Aus Benzanthronylsulfid entsteht beim Erwärmen mit einem Gemisch von KOH u. A. ein Isoviolanthron. Den gleichen Farbstoff erhält man aus dem Bz-1-p-Thiokresylbenzanthron, erhältlich durch Erhitzen von Bz-1-chlorbenzanthron mit p-Thiokresol u. KOH in A., durch Erhitzen mit KOH u. A. Bz-2-Methoxy-Bz-1-Bz-1'-benzanthronylsulfid, F. 338—340°, darstellbar durch Kondensation von Bz-2-Methoxy-Bz-chlorbenzanthron mit Bz-1-benzanthronylmercaptan, liefert Bz-2-Methoxyisodibenzanthron, das Baumwolle aus der Küpe in blauvioletten Tönen färbt. Bz-2-Bz-2'-Dimethoxy-Bz-1-Bz-1'-benzanthronylsulfid, darstellbar durch Einw. von Natriumpolysulfid auf Bz-2-Methoxy-Bz-1-halogenbenzanthron, gibt einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe blau färbt. Der Farbstoff aus 6-Amino-Bz-1-Bz-1'-benzanthronylsulfid, erhältlich durch Kondensation von 6-Amino-Bz-1-chlorbenzanthron mit Bz-1-Benzanthronylmercaptan, färbt Baumwolle violett. Aus 6,6'-Diamino-Bz-1-Bz-1'-benzanthronylsulfid, darstellbar durch Einw. von Natriumdisulfid auf 6-Nitro-Bz-1-brombenzanthron, erhält man durch Kalischmelze einen Baumwolle violett färbenden Küpenfarbstoff. Das durch Bromieren von Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid erhaltliche Monobrombenzanthronylsulfid ergibt bei der Kalischmelze einen Baumwolle violett färbenden Küpenfarbstoff. Dibrom-Bz-1-Bz-1'-benzanthronylsulfid, erhältlich durch Umsetzen von Dibrombenzanthron mit Natriumdisulfid, liefert Dibromisodibenzanthron, das Baumwolle aus der Küpe blauviolett färbt. (D. R. P. 448 262 Kl. 22 b vom 21/10. 1924, ausg. 15/8. 1927. Schwz. PP. 119 233 vom 19/10. 1925, ausg. 1/3. 1927. D. Prior. 20/10. 1924. 120 706, 120 707, 120 708, 120 709, 120 710, 120 711, 120 712, 120 713 [Zus.-Patt.] vom 19/10. 1925, ausg. 16/6. 1927. D. Prior. 20/10. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von schwarz färbenden Küpenfarbstoffen der Dibenzanthronreihe*. (D. R. P. 448 908 Kl. 22 b vom 28/7. 1925, ausg. 31/8. 1927. Schwz. Prior. 9/8. 1924. — C. 1926. I. 1051.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Grotowsky**, Uerdingen, Niederrhein, *Herstellung nachchromierbarer Farbstoffe*, darin bestehend, daß ein Aldehyd mit 1 Mol. einer o-Oxycarbonsäure u. 1 Mol. einer heterocycl., eine reaktionsfähige CH₂- oder CH-Gruppe enthaltenden Verb. kondensiert u. die erhaltene Leukoverb. in bekannter Weise zum Farbstoff oxydiert wird. — Durch Kondensation von 2,6-Dichlorbenzaldehyd mit o-Kresotinsäure u. *Dioxyhiazol* erhält man einen Farbstoff, der Wolle nach dem Chromieren blau färbt. Der durch Kondensation von Benzaldehyd-o-sulfosäure mit o-Kresotinsäure u. *Barbitursäure* erhältliche Farbstoff liefert auf Wolle nach dem Chromieren rotstichig blaue Färbungen. Der Farbstoff aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd, o-Kresotinsäure u. *Phenylmethylpyrazolon* färbt Wolle nach dem Chromieren marineblau. (D. R. P. 447 754 Kl. 22 b vom 14/7. 1925, ausg. 2/8. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farblacke*. Im Kern halogenierte arom. Verb. werden mit einem arom. primären oder sekundären Amin, welches auch Sulfo-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen enthalten kann, bei Ggw. der üblichen Lackbildner umgesetzt. Z. B. läßt man 2,4-Dinitrochlorbenzol bei Ggw. von Soda, Schwerspat u. Al₂(SO₄)₃ auf Antranilsäure einwirken. Die Erzeugnisse sind licht-, druck- u. wasserecht. (E. P. 274 627 vom 28/6. 1926, ausg. 18/8. 1927.) KÜ.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen (Ruhr), *Herstellung von Anstrichfarben*, Ölfarben mit Bleioxydbasis, dad. gek., daß man das hochdispersive Bleioxyd verreibt, welches durch Hitze einw. auf in größerer Verteilung befindliches Bleioxyd, metall. Blei oder Bleiverbb. in der Weise gewonnen wurde, daß der Rohstoff durch den Dampfzustand hindurchgeführt u. der Dampf unter gleichzeitiger Vermischung mit einem beliebigen Gase kondensiert u. niedergeschlagen wird. (D. R. P. 447 469 Kl. 22 g vom 10/8. 1923, ausg. 28/7. 1927.) SCHALL.

Fernand Sauvagé, Paris, *Leuchtende Überzüge auf Gegenständen verschiedenster Art*. Die mit den Überzügen zu versehenen Gegenstände, Gebrauchs- u. Schmuckgegenstände aus Metall, ungebrannten keram. Stoffen u. dgl., aber auch Körperteile werden zunächst mit einem einfachen Lackaufstrich, dann mit einem zweiten Lackaufstrich, welcher fein gemahlene Sidotblende u. gegebenenfalls einen Anilinfarbstoff enthält u. schließlich mit einem oder mehreren weiteren einfachen Lackaufstrichen versehen. (A. P. 1 637 963 vom 21/9. 1925, ausg. 2/8. 1927. F. Prior. 4/10. 1924.) KÜ.

Jaroslav Formánek und **Josef Knop**, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. 2. Aufl. Tl. 2, Lfg. 4. (IV S., S. 575—774.) Berlin: J. Springer 1927. gr. 8^o. M. 39.—

Handbuch des Zeugdrucks. Hrsg. von **Georg Georgievics**, **Robert Haller**, **L. Lichtenstein**. Lfg. 1. (192 S.) Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1927. gr. 8^o. M. 14.—

David Edwards Junius, Aluminium bronze powder and aluminium paint. New York: Chemical Catalog Co. 1927. (99 S.) Lw. \$ 3.—

Giuseppe Panizzon, Guida per il tintore moderno. Milano: U. Hoepli 1927. (XII, 706 S.) 24^o. L. 32.—

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Arno Müller, *Labdanum*. Die verschiedenen Arten der das Labdanumharz liefernden Cistaceen u. Gewinnung des Harzes werden besprochen u. Mitteilung über chem. Bestandteile sowie Verwendung in der Parfümerie als Fixiermittel (Rezept) u. Seifenindustrie gemacht. (Dtsch. Parfümerieztg. 13. 214—16.) ELLMER.

S. Talanzew, *Resinatsikkative und russisches Kolophonium*. Resinatsikkative sind Linoleatsikkativen vorzuziehen, da sie schneller trocknende Firnisse geben u. billiger herzustellen sind. Vf. gibt Rezepte u. ausführliche Arbeitsvorschriften zu ihrer Herst. aus amerikan., französ. u. russ. Kolophonium. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. No. 10—11. 46—54. [russ.] Nishni-Nowgorod.) RÖLL.

Louis Desalbres und **Jean Dubourg**, Frankreich, *Fette Essenz*, d. i. ein oxydiertes Terpentinöl. Man setzt Terpentinöl oder Terpen-KW-stoffe in Ggw. eines Katalysators der Luft oder O₂ aus. (F. P. 620 462 vom 19/8. 1926, ausg. 23/4. 1927.) KAU.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Paquin**, Königstein i. T., **Arthur Voß**, Höchst a. M. und **Hans Wohlers**, Wiesbaden), *Herstellung von Kunstharzen*, dad. gek., daß man die durch Kondensation von Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Aldol usw. entstehenden Harze mit Halogenen bzw. halogenabspaltenden

Mitteln behandelt. — Das Harz wird entweder in gepulverter, trockener Form oder in indifferenten Mitteln suspendiert oder in organ. Lösungsmitteln gel. mit Halogen, besonders Cl₂ behandelt. Man erhält so die Aldehydharze als farblose Prodd., die z. B. durch Farblosigkeit u. hohe Lichtechtheit ausgezeichnete *Polituren* liefern. Beispiele für die Chlorierung von *Acetaldehydharz* in alkoh. Lsg. mit Cl₂, bzw. in wss. Suspension mit Cl₂ oder mit KClO₃ + HCl, — sowie des durch Behandeln von *Aldol* mit Alkali bei 110—120° erhaltenen *Harzes* in wss. Suspension mit Cl₂, das chlorierte Harz hat einen wesentlich höheren Klebepunkt als der Ausgangsstoff u. die mit ihm erhaltenen *Polituren* sind sehr wasserecht, sind angegeben. (D. R. P. 448 427 Kl. 12 o vom 5/8. 1924, ausg. 18/8. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Leopold** und **Alfred Michael**, Höchst a. M.), *Darstellung spritlöstlicher Harze*, dad. gek., daß organ. Vinylderivate mit aliphat. Aldehyden oder solche abspaltenden Stoffen unter Druck auf höhere Temp. erhitzt werden. — Es lassen sich CH₂O, CH₃CHO u. Homologe, Crotonaldehyd, Aldol, Äthylidendiäacetat sowie Polymere, wie Paraformaldehyd u. Paraldehyd, verwenden. Die entstandenen spröden, durchsichtigen, glasklaren, hellgelb bis rötlich gefärbten, in Bzl., Essigester, Aceton, A. u. CH₃OH l. synthet. Harze eignen sich gut zur Herst. von *Sprittacken* u. *Polierharzen*. Z. B. wird reines *Vinylacetat*, Kp. 72—73°, u. *Paraformaldehyd* unter einem N₂-Druck von 20 at langsam auf ca. 150° Innentemp. angeheizt u. 12 Stdn. auf dieser Temp. gehalten. Nach dem Erkalten wird der Druck abgelassen u. die durchsichtige gelbe *Harzmasse* ausgeschmolzen u. in beliebige Formen gebracht. — Bei Verwendung von *Acetaldehyd* erhält man ein rötlich gefärbtes Harz, während *n-Butyraldehyd* ein rötlichgelbes, weniger sprödes Harz liefert. — Behandelt man *Vinylacetat* mit reinem *Paraldol* wie oben unter Druck u. erhitzt das Kondensationsprod. zur Entfernung aller flüchtigen Teile auf ca. 200°, so erstarrt es nach dem Erkalten zu einem klaren rötlichen Harz von den erwähnten Eigg. (D. R. P. 449 115 Kl. 12 o vom 5/5. 1925, ausg. 3/9. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, V. St. A., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus aliphatischen Aminen und Formaldehyd*. (D. R. P. 448 697 Kl. 12 q vom 21/8. 1923, ausg. 27/8. 1927. A. Prior. 27/11. 1922. — C. 1926. II. 2500.)

SCHO.

I. G. Farbenindustrie Akt.Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Derivaten harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 391 539; C. 1924. II. 1028; Zus. zu D. R. P. 386 733, unverändert schmelzbare, harzartige Kondensationsprodd. aus Phenolen u. Aldehyden mit 1 Mol. einer Halogenfettsäure behandelt. — Die Prodd. sind im Gegensatz zu den aus *Resolen* u. Halogenfettsäuren gewonnenen leicht schmelzbar u. ebenfalls in schwachen Alkalien l. Beispiele sind angegeben für die Umsetzung: des aus 3 Moll. *Phenol* u. 1 Mol. *Acetaldehyd* in Ggw. von wenig HCl gewonnenen *harzartigen Kondensationsprod.* mit Cl·CH₂·CO₂H in alkal. Lsg., das durchsichtige, schmelzbare Harz ist nicht nur in A., Aceton u. Ätzalkalien, sondern auch in Na₂CO₃ u. Na₂B₄O₇, ll., — des *Harzes* aus *m-Kresol* u. CH₂O, durch kurzes Erhitzen in Ggw. von etwas HCl erhältlich, mit Cl·CH₂·CO₂H in wss. NaOH bei 80°, — des *Harzes* aus *Xylenol* (gewonnen aus *techn. Xylidin*) u. *Benzaldehyd* mit β-Brompropionsäure in alkoh.-alkal. Lsg., — des *Kondensationsprod.* aus *Tetrahydro-α-naphthol* u. *Paraldehyd* mit *chlormalonsaurem Na* in alkoh.-alkal. Lsg., — sowie des *Harzes* aus *Phenol* u. CH₂O mit *Dichloressigsäure* in alkal. Lsg. Säuert man die nach der Umsetzung erhaltenen neutralen bzw. schwach alkal. Lsgg. nicht an, sondern dampft die wss. Lsgg. der als *Na-Verb.* vorliegenden *Harze* unmittelbar offen oder im Vakuum zur Trockne, so erhält man die ohne Zusatz von Na₂CO₃ oder Na₂B₄O₇ techn. verwendbaren Harze in einer in W. l. Form. (D. R. P. 449 276 Kl. 12 q vom 14/1. 1920, ausg. 9/9. 1927. Zus. zu D. R. P. 386 733; C. 1924. I. 2744.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung klar bleibender Lacke*, dad. gek., daß man Lacken, die durch einen Geh. an freier oder gebundener Abietinsäure gekennzeichnet sind, vor, während oder nach der Bereitung einen Zusatz von in ihnen unmittelbar l. oder durch chem. Umsetzung l. werdenden Li- oder Cd-Verbb. gibt. — Die als Trockenstoffe nicht brauchbaren *Resinate* u. *Oleate* des Li u. Cd besitzen die Wrkg., die häufig auftretenden Ausscheidungen in Abietinsäure haltigen Lacken, wie Hartharz mit Ca oder Zn, Harzester aus Kolophonium jeder Art mit Glykol, Glycerin oder anderen Alkoholen, sowie synthet. Harzen jeder Art, deren Aufbau zum Teil oder ganz mit Abietinsäure erfolgte, stark herabzusetzen oder sogar ganz zu verhindern. Das vor-

zugsweise in A. 1. *Li-Resinat* findet hauptsächlich für *Sprittlacke*, das in Bzl., Bzn. u. Leinöl l. *Cd-Resinat* hauptsächlich für *Öllacke* Verwendung. Folgende Beispiele sind angegeben: *Französ. Kolophonium* wird geschmolzen u. unter Rühren bei 200—250° mit 1% CdO u. nach dessen schnell erfolgender Auflösung allmählich mit Ca(OH)₂ versetzt u. bis zur völligen Lsg. weitergerührt. Man gießt aus, läßt erkalten u. erhält ein für *Lacke* auch bei längerer Lagerung ohne Bldg. von Ausscheidungen verwendbares *Hartharz*. — Mit *Cd-Resinat* verschmolzenes u. mit *Glycerin* verestertes *amerikan. Kolophonium* gibt einen *Harzester* SZ. 20, der ebenfalls keine Ausscheidungen bildet. — *Synthet. Harz* aus einem *Phenolacetonformaldehydkondensationsprod.* u. *Kolophonium* mit *Cd-Oleat* verschmolzen, gibt bei der Verarbeitung zu *Lacken* kaum noch Ausscheidungen. — Das aus *Rohkresol* u. *Paraformaldehyd* bei 80—100° erhältliche *Rohprod.* wird nach dem Abkühlen in geschmolzenes *Kolophonium* eingetragen, die M. langsam auf 200—250° erhitzt, bis sie auch in der Kälte klar ist u. nicht mehr nach Phenol riecht u. alsdann mit gefällttem oder geschmolzenem *Li-Resinat* versetzt. Das in A. gut l. Prod. zeigt keine Ausscheidungen mehr. (D. R. P. 448 297 Kl. 22 h vom 11/6. 1925, ausg. 15/8. 1927.)

SCHOTTTLÄNDER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Darstellung von schellackähnlichen Massen*, 1. dad. gek., daß man Gemische von Oxysäuren aliph. oder hydroaromat. Natur bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck, gegebenenfalls unter Darüberleiten eines indifferenten Gases, erhitzt. — 2. dad. gek., daß man dem Gemisch der Oxysäuren einen Katalysator zur Veresterung beifügt. — 3. dad. gek., daß man die nach 1. u. 2. erhaltenen Ester oder Lactide mit Wachsen oder Estern höherer Fettsäuren versetzt. — Die so gewonnenen Stoffe sind in ihrem Verh. dem Schellack nahe verwandt u. wahrscheinlich dem Schellackharz ähnliche Verbb. Wie dieses sind sie in wss. Lsgg. von Alkalien oder Erdalkalien l. u. werden beim Erhitzen über 220° unschmelzbar u. unl. Als aliph. Komponente an Stelle der *Aleuritinsäure* des Schellackharzes können Milchsäure, Glycerinsäure, Dioxystearinsäure aus Ölsäure, Trioxystearinsäure aus Ricinusölsäure, Tetraoxystearinsäure oder das bei der Oxydation der ungesätt. Säuren aus verseiftem Leinöl entstehende Säuregemenge, als zweite Komponente an Stelle der *Schellolsäure* des Schellackharzes Oxycyclohexancarbonsäuren, Tetrahydronaphthalincarbonsäure bzw. deren Oxyderiv. u. ähnliche Säuren treten. Folgende Beispiele sind angegeben: Sirupöse *Milchsäure* u. *Methylcyclohexan-4-ol-2-carbonsäure* werden im Vakuum 3 Stdn. auf 120° erhitzt, nach Verdampfen der Hauptmenge des W. *Dioxystearinsäure* aus *Ölsäure* zugesetzt u. weitere 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Die homogene u. zähfl., beim Erkalten springhart u. spröde werdende M. schm. man zwecks Erzielung einer größeren Elastizität mit *Schellackwachs* zusammen. Das Prod. ist dann nicht mehr hyroskop. wie das reine Milchsäureharz. — *Trioxystearinsäure* aus *Ricinusölsäure* wird 3 Stdn. auf 120° unter gewöhnlichem Druck erhitzt, die hellgelbe, viscosa M. in Ä. gel. u. ein kräftiger HCl-Strom bis zur Sättigung eingeleitet. Zu der dickfl. M. gibt man *Trioxypalmitinsäure* u. *β-Oxycamphersäure* u. dunstet durch langsames Erwärmen den Ä. ab. Bei steigender Temp. schm. die M. u. wird homogen u. leicht gelblich gefärbt. Nach Vertreibung der HCl durch Einleiten von CO₂ wird noch 2 Stdn. auf 150° erhitzt, *Bienenwachs* u. etwas *Carnaubawachs* zugesetzt u. unter Umrühren erkalten gelassen. Der gelblichweißen, durchscheinenden, *schellackähnlichen M.* können durch *Fettfarben* verschiedene Farbtöne gegeben werden. — Durch Oxydation von *Leinölsäure* mit KMnO₄ erhaltene *Sativinsäure* (*Tetraoxystearinsäure*) wird mit *Oxyabietinsäure* gemischt u. mit *sirupöser Milchsäure* übergossen, das Gemisch unter vermindertem Druck zum Schmelzen erhitzt u. ZnCl₂ zugesetzt. Nach 5—6 Stdn. rührt man in die homogene Schmelze *Wachs* u. läßt erkalten. (D. R. P. 449 275 Kl. 12 o vom 29/10. 1922, ausg. 8/9. 1927.)

SCH. K. Loos, Dresden-Radebeul, M. Lehnig, Kötzschenbroda, C. Henning und R. Dardorf, Dresden, *Überzugsmassen*, die chem. Einw. widerstehen, bestehend aus Kunstharz u. Wasserglas mit oder ohne Zusatz von SiO₂-Verbb. u. Ton oder Metalloxyden. (E. PP. 274 333 vom 15/11. 1926, ausg. 11/8. 1927 u. E. P. 274 355 [Zus.-Pat.] vom 11/1. 1927, ausg. 11/8. 1927.)

KAUSCH.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Ernst A. Hauser, *Eine neue Hypothese über die Struktur des Kautschuks auf Grund der neuesten Röntgenuntersuchungen*. Kurze Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse. (Ind. engin. Chem. 19. 169—70. Frankfurt a. M.) EVERS.

W. C. G. Mewes, *Die Rohgummiaufbereitung*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 1254—56. Samarang, Java.) EVERS.

H. Willshaw, *Formgebung und Vulkanisation von Gummiartikeln*. Vf. bespricht die techn. Ausführung der Vulkanisation in Formen, besonders von Autoschläuchen u. -decken. (Journ. Soc. chem. Ind. 46. 760—64. 783—85.) EVERS.

Aladin, *Vulkanisationsbeschleuniger. Ein Überblick der Patentliteratur der letzten Jahre*. (Gummi-Ztg. 41. 2863—65. 2923—25. 2976—78.) EVERS.

J. Dugué, *Abänderungen der Methoden und Behandlungsweisen, die aus der Anwendung der Theorie der Alterungsschutzstoffe hervorgehen können*. Vf. bespricht die Möglichkeit, den O₂ schon bei der Entnahme von Latex u. bei der Herst. von Kautschuk auszuschließen. Er diskutiert die Einw. von O₂ bei u. nach der Vulkanisation u. weist auf Methoden der Metallurgie hin, die verhindern, daß Metalle von O₂ angegriffen werden (rostfreie Stähle). Vf. meint, daß die Kautschukindustrie sich zu einem besonderen Zweige der modernen Technik, der „gommurgie“, entwickeln werde. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 389—91.) EVERS.

R. F. Tener, W. H. Smith und W. L. Holt, *Alterung von Weichgummivaren*. Vf. untersucht vier verschiedene Weichgummimischungen auf ihre Alterungsfähigkeit. Diese wird gemessen durch Best. des Zähigkeitsprod. u. durch Best. des Acetonextrakts u. des freien S. Es wurde untersucht der Einfluß von O₂, Licht, Wärme, Vulkanisationsgrad u. Farbe. Die Einw. von O₂ verändert die Proben am stärksten, N₂ am wenigsten, die Wrkg. von Luft liegt zwischen beiden. Alle Mischungen werden durch Licht stärker beeinflusst als ohne Licht. Manche Proben waren gegen Wärme beständig, aber zwischen 80 u. 90° wurden alle Proben merklich beeinflusst. Gut vulkanisierte Proben altern besser als über- u. untervulkanisierte Proben. Ungefärbte Vulkanisate werden 5-mal so schnell angegriffen als solche, die Gasruß enthalten u. 2-mal so schnell als solche, die einen Zusatz von Eisenrot haben. Natürliche u. beschleunigte Alterung geben nur in manchen Fällen Übereinstimmung, in einer ganzen Reihe dagegen nicht. Bei der natürlichen Alterung spielen die äußeren Bedingungen eine große Rolle. Eine exakte Beziehung zwischen Acetonextrakt u. der Zerstörung der Vulkanisate besteht nicht. (Dep. Commerce. Technol. Papers Bureau of Standards 21. Nr. 342. 32 Seiten Sep.) EVERS.

W. B. Wiegand, *Stearinsäure als Zusatz von Gummimischungen*. Vf. bespricht Zus. der techn. Stearinsäure u. ihre Wrkg. in Gummimischungen bei Ggw. von ZnO, PbO, Ruß u. Beschleunigern. Stearinsäure ist ein Weichmachungsmittel u. ersetzt Fichtenpech u. Steinkohlenpech. (Canadian Chem. Metallurg. 11. 211—12.) EVERS.

F. Kirchhof, *Über die Oxydation von Kautschuk vom wissenschaftlichen und technischen Standpunkte aus*. (Vgl. S. 1515.) Nachdem Vf. einen Überblick über die Arbeiten, die sich mit dem Einfluß von Schwermetallsalzen auf die Alterung von Gummi befassen, gegeben hat, berichtet er über eigene Verss. Unl. Schwermetallverb. wirken nur wenig, l. Verb. dagegen in verschiedener Weise. Durch Salze von Fe, Cr, Pb, Sn, Zn u. Cu werden Gummimischungen klebrig, bei Ggw. von Stannaten, FeCl₃, Kolophonium, harzsaurem Mn u. Pb dagegen hart u. brüchig (oxydiert). Bei Ggw. wasserl. Salze geht die Wrkg. mit steigender Hydrolyse der Salze zurück. Sind bas. Verb., wie Ferri- oder Zn-Salze u. ähnliche gleichzeitig mit weißem Faktis zugegen, so tritt unter der Einw. von Cl aus dem Faktis durch die Bldg. von Chloriden Depolymerisation auf. Bei ultravioletem Licht üben stark zerstörende Wrkgg. aus: SnCl₂, Mn-Verb. bei Ggw. von Kolophonium u. FeCl₃. Schützend wirken: Na-Stannat (auch bei Ggw. von Cr-Acetat), K₂Cr₂O₇ u. PbCrO₄. Vf. vergleicht die O₂-übertragende Wrkg. der gebildeten Schwermetallseifen mit der Trockenwrkg. der Siccative u. Firnisse.

Die Oxydation bei höherer Temp. von Weichgummi, der mit Aceton extrahiert ist, ist abhängig von dem Vulkanisationsgrad. Bei der Oxydation findet eine Abspaltung von W. statt. Der S geht zum größten Teile in die Oxydationsprodd. über, als Sulfonsäuren oder ähnliche Gruppen. Die acetonl. Anteile oxydierter Vulkanisate lassen sich in verschiedener Weise charakterisieren. Sie sind ident. mit den Prodd. der Einw. von konz. H₂SO₄ auf Rohgummilsgg. (Cyclokautschuk). Vf. beschreibt dann Verss., die erneut die Tatsache bestätigen, daß die O₂-Aufnahme vom Vulkanisationsgrad abhängt. — Die W.-Abspaltung u. das Brüchigwerden führt Vf. auf das Auftreten von H₂SO₄ zurück. Dem Vulkanisations-S kommt, außer auf die Vulkanisation, noch eine große Bedeutung für das weitere Schicksal des Vulkanisates zu, insofern der S das Tempo u. die Art der Alterung resp. Oxydation regelt. Des-

wegen ist bei zunehmendem Vulkanisationsgrad auch zunehmende Oxydationstendenzen zu beobachten. — Für die Beurteilung der verschiedenen Methoden der künstlichen Alterung von Vulkanisaten ergibt sich, daß zur raschen Feststellung von geringen Unterschieden im Vulkanisationsgrad die Oxydation im ultravioletten Licht bei Ggw. von Luft am besten geeignet ist. Die Schutzwirkg. von Alterungsschutzmitteln (Antioxydantien) läßt sich so rasch prüfen. Feinere Unterschiede in der Natur der Harze, der Vulkanisationsbeschleuniger u. in der Vulkanisation lassen sich, besonders am Anfang, am besten im GEER-Ofen im Luft- oder O₂-Strom erkennen. Vf. schließt mit einigen Beobachtungen über Löslichkeit u. Quellbarkeit von oxydierten Vulkanisaten in Aceton. (Kautschuk 1927. 256—61. Harburg/Elbe.) EVERS.

St. Reiner, *Kautschuk als dielektrisches Material*. Vf. behandelt kurz die theoret. Seite der Isolierung u. der Isolationsstoffe u. bespricht dann die auf Grund der Normalien hergestellten Gummileitung unter besonderer Berücksichtigung der in der letzten Zeit über diese Frage entstandenen Diskussion. (Kautschuk 1927. 261 bis 263. Duisburg.) EVERS.

Ira Williams, *Messungen des Widerstandes gegen Abreibung von Gummi*. Vf. beschreibt eine Maschine zur Best. des Abreibungswiderstandes von Gummi. Dieser wird gemessen durch Ermittlung des abgeriebenen Volumens pro Kilowattstunde. Die Einrichtung besteht in einer rotierenden Scheibe, die Schmirgelpapier von bestimmtem Feinheitsgrade enthält. Gegen diese Scheibe werden die Gummiprüben unter bestimmtem Druck u. konstantem Abstand gedrückt. Vf. wertet seinen App. mit verschiedenen Gummimischungen aus u. bestimmt den Abreibungswiderstand. (Ind. engin. Chem. 19. 674—77. Mellon. Institute of Industrial Research, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.) EVERS.

A. R. Matthis, *Betrachtungen und Bemerkungen über die chemische Analyse des Kautschuks für elektrische Leiter*. (Vgl. S. 985.) Besprechung der Bestst. von Paraffin, freiem S, Harz u. Füllstoffen. (Caoutchouc et Guttapercha 24. 13552. 13686—90.) EV.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **John Mc Gavack**, Jackson Heights, New York, V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen aus Kautschukmilchsaft*. Man vermischt eine zweckmäßig vorher konzentrierte Kautschukmilch mit einem gelbildenden Stoff, wie Terpeneöl oder andere Alkohole der Terpenreihe, ferner Resorcin, Brenzcatechin, Thymol, Hydrochinon. Man bringt die Kautschukmilch in die Form, läßt dann in der Form teilweise trocknen u. trocknet nach dem Entfernen aus der Form bei gewöhnlicher Temp. Vor dem Zusatz der gelbildenden Stoffe kann man die Kautschukmilch mit Vulkanisierungsmitteln, Beschleunigern, Füllstoffen versetzen. (A. P. 1 629 924 vom 24/3. 1926.) FRANZ.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln und **Hermann Oehme**, Köln-Kalk, *Vulkanisieren von Kautschuk*. (D. R. P. 447 651 Kl. 39 b vom 28/8. 1924, ausg. 30/7. 1927. — C. 1926. I. 2257.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Conn., V. St. A., *Verfahren zum Einführen verschiedener Vulkanisierungsbestandteile in verhältnismäßig dünnwandigen Kautschuk*. (D. R. P. 448 763 Kl. 39 b vom 27/2. 1923, ausg. 27/8. 1927. — C. 1924. II. 2705.) FRANZ.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und **H. Oehme**, Kalk b. Köln, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Zusatzstoff verwendet man ein ZnO, das durch Zers. von gefällttem Zinkhydroxyd bei niedriger Temp. oder durch Zersetzen des Acetats, Formiats oder bas. Carbonats erhalten werden kann. (E. P. 272 860 vom 21/3. 1927, Auszug veröff. 10/8. 1927. Prior. 21/6. 1926.) FRANZ.

Revere Rubber Co., New York, V. St. A., *Herstellung von Kautschukschläuchen*, bei dem Kautschukmilch durch eine Düse in eine Koagulierflüssigkeit gespritzt wird, dad. gek., daß die im Innern des erhaltenen Stranges befindliche, nicht koagulierte Kautschukmilch aus dem Strang entfernt wird. — Als Koaguliermittel verwendet man eine Mischung aus Essigsäure (60%) u. denaturiertem A. Die unkoagulierte Kautschukmilch entfernt man durch Ausblasen. (D. R. P. 447 862 Kl. 39 a vom 23/7. 1925, ausg. 3/8. 1927. A. Prior. 6/10. 1924.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

O. Munerati und **A. Milan**, *Über die Möglichkeit, die Anwesenheit von Futter- und Halbzuckerrüben unter Zuckerrüben zu Anfang des Wachstums zu erkennen*. Zu

den bereits bekannten Unterscheidungsmerkmalen kommt noch ein weiteres. Zuckerrüben zeigen, wenn sie 4—6 Blätter getrieben haben, beim Durchschneiden einer kleinen Wurzel bei schwacher Vergrößerung mindestens einen Jahresring mehr als Blätter vorhanden sind. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 547—49.) ENSZLIN.

Jaroslav Mikolášek, *Über Trockensubstanzbestimmung in Nachprodukt-Strupen und Melasse*. Die Best. kann erfolgen auf pyknometr. u. auf refraktometr. Wege u. durch Trocknen in Sand. Die nach diesen 3 Verff. erhaltenen Werte fallen nicht zusammen, so daß die Frage entsteht, welches dieser Verff. den richtigsten Wert gibt. Aus Verss., die während 4 Kampagnen angestellt wurden u. deren Ergebnisse in Schaubildern zusammengefaßt werden, ergibt sich, daß das Sandverf. u. das refraktometr. Verf. nahezu parallel laufende Ergebnisse liefern, von denen die des zweiten Verf. die höheren sind. Die pyknometr. Trockensubstanz dagegen verläuft im Vergleich zu den beiden anderen unregelmäßig. Nach seinen Erfahrungen hält Vf. die refraktometr. Trockensubstanz für die der wahren am nächsten liegende. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 9—12.) RÜHLE.

K. Seiler, *Über das neue Taschenpolarimeter der Zeiß Ikon A.-G. (Goerzwerk)*. Das neue Taschenpolarimeter des Goerzwerkes der Zeiß-Ikon-A.-G. unterscheidet sich von alten Polarimetern durch das dreiteilige Gesichtsfeld, einen aufsteckbaren Beleuchtungsspiegel u. die Durchlässigkeit des Lichtfilters. 10%ig. Glukoselsg. läßt sich noch genau bestimmen. Rohrlänge 94,7 mm. Der App. ist sehr geeignet für Harnzuckerbestst. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 65. 442—44. Bern.) L. JOSEPHY.

Jar. Hruša, *Vorrichtung zur automatischen Signalisierung der Verluste von wertvollen Flüssigkeiten in Industriebetrieben*. In der Zuckerindustrie treten solche Verluste bei der Diffusionsbatterie, der Verdampfstation u. bei gewissen Saftfiltern auf. Zu dem Zwecke der selbsttätigen Feststellung solcher Verluste sind schon verschiedene App. erdnen worden, die aber noch nicht durchweg befriedigten. Die vom Vf. angegebene Vorr., die an Hand zweier Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird, ist dagegen durchaus verlässlich. Sie besteht aus einer fein austarierten Fallrinne oder Fallklappe, die man an das Ende der Abfallröhre montiert; durch das Gewicht der abströmenden Fl. gerät sie in Bewegung, die durch eine Hebelvorr. auf einen elektr. Kontakt selbsttätig übertragen wird, wodurch ein Schall- oder Lichtsignal ausgelöst wird. Näheres durch die Maschinenfabrik HAVELKA u. MÉSZ in Prag. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 5—9.) RÜHLE.

K. Šandera, *Viscositätsmessungen mit einem Viscosimeter nach Vl. Staněk*. Vf. bespricht eine größere Zahl verschiedener Viscosimeter, die aber sämtlich für die Zwecke der Zuckerherst. mit verschiedenen Mängeln behaftet sind. Deshalb hat Vf. zu Viscositätsmessungen in Zuckerfabrikserzeugnissen ein *Torsionsviscosimeter* verwendet, das in den Grundlagen von STANĚK vorgeschlagen wurde u. zufriedenstellende Ergebnisse liefert, die mit Vorteil durch eine graph. Umrechnung in absoluten Einheiten ausgedrückt werden können. Deshalb beschreibt Vf. diesen App. an Hand einer Abbildung näher nach Einrichtung u. Handhabung u. zeigt die Umrechnung der gemessenen Zeiten auf graph. Wege in absolute Einheiten. (Listy Cukrovarnické 45. 575; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 1—5.) RÜHLE.

Peltz, *Titration oder Indicatorpapier*. Statt der Titration der Säfte oder Verwendung eines auf eine bestimmte Alkalität eingestellten Phenolphthaleinpapiers wird die Best. der p_H empfohlen, u. zwar verwendet Vf.

Thymolphthaleinpapier für die 1. Saturation: 9,3—10,5 p_H,

Thymolblaupapier für die 2. Saturation: 8,0—9,6 p_H,

Kresolrotpapier für die Dicksaftsaturatation: 7,6—9,0 p_H.

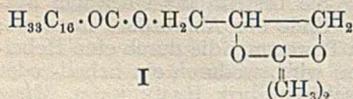
Über die mit diesen 3 Papieren im Vergleich mit Phenolphthaleinpapier u. der elektrometr. Best. mittels H-Elektrode ausgeführten Verss. wird berichtet. (Ztrbl. Zuckerind. 35. 1019—20. Güstrow.) RÜHLE.

Petroleum Products Refining Co., Belgien, *Bleichen und Reinigen von Zuckersäften*. Der Rohsaft (30—40 Bé) wird mit N₂O₄ u. dem elektr. Strom gleichzeitig behandelt u. hierauf H₂ eingeblasen. Dann wird der Saft filtriert u. einer Elektrisierung mit Strom von sehr hoher Spannung ausgesetzt. (F. P. 618 779 vom 15/1. 1926, ausg. 18/3. 1927. It. Prior. 15/1. 1925.) KAUSCH.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Hermann Stadlinger und **Erich Tschirch**, *Über den Linolsäuregehalt der Knochenfette*. Vff. unterziehen die Methodik KAUFMANN'S zur rhodanometr. Prüfung der Fette einer eingehenden Nachprüfung u. ergänzen sie durch eine den prakt. Bedürfnissen angepaßte Arbeitsvorschrift. Es wird eine geeignete Apparatur zur Herst. von wasserfreiem Eg. angegeben. Gleichzeitig werden die Erfahrungen über zweckmäßige Bereitung u. Titerstellung der Rhodanls. niedergelegt. Für die benötigte Jodzählbest. hat sich bei Knochenfetten die Methode v. HANUS bewährt. Bei der Unters. von Knochenfetten auf die rhodanometr. Jodzähl wurde ein Rhodanüberschuß von 75 bis 100% auf die vom Fett gebundene Halogenmenge bei 24-std. Einw. als ausreichend befunden. Die Berechnung des prozentualen *Linolsäure*gehaltes *X* erfolgt nach der Formel $X = 1,104 (J - R)$, wobei *J* die Jodzähl des Fettes nach HANUS u. *R* die rhodanometr. Jodzähl des Fettes nach KAUFMANN bedeuten. In künstlich u. k. bereiteten Gemischen aus Reinknochenfett u. Handelslinolsäure wurde der tatsächlich vorhandene u. zugesetzte Geh. an Reinlinolsäure rhodanometr. mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ wiedergefunden. Dagegen ergaben sich Fehlresultate, sobald die Mischungen bei 95—100° Wasserbadwärme h. hergestellt wurden. Eindeutige Endergebnisse sind nur dann zu erhalten, wenn der Knochenfettanalyse auf Linolsäure eine Säurebehandlung des Fettes vorausgegangen ist, da eine direkte Unters. des Fettes niedrigere Linolsäuregehalte vortäuschen kann. Eine laboratoriumsmäßige Vorbehandlung der Knochenfette erübrigt sich, wenn das Fett im großtechn. Betrieb unter Verwendung von Mineralsäure vorgereinigt wurde. (Chem.-Ztg. 51. 667—69. 686—88. 706—08. Berlin.) SIEB.

Walter Wilfred Thomson, *Die Darstellung und Eigenschaften der Margarine*. Die Darst. u. Eigg. der Margarine u. verschiedener gemischter Triglyceride, welche Margar. u. Palmitin- u. Margar. u. Stearinsäurereste enthalten, wird beschrieben. Die α -Monoglyceride wurden nach der Methode von FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 53. 1859; Ö. 1920. III. 825) dargestellt. Zur Darst. des α -Monomargarins mußte daher erst das *Margarylacetonglycerin* (I) synthetisiert werden. Wasserfreies Glycerin u. frisch erhitztes Na_2SO_4 wurden zu trockenem, 1% trockenem HCl enthaltendem Aceton zugegeben. Nach 12-std. Rühren bei Zimmertemp., Neu-



überschüssigen Acetons durch Dest. im Vakuum 61% der theoret. Ausbeute an *Acetonglycerin*. Zu einem Gemisch von Acetonglycerin u. Chinolin wurde in kleinen Portionen unter Köhlen Margarylchlorid gegeben. Während 3-tägigem Stehen bei Zimmertemp. erstarrte die Fl. Das feste Prod. wurde in Ä. u. H_2SO_4 gel., die Ä.-Schicht abgetrennt, mit KHCO_3 u. dann mit W. ausgewaschen, nach dem Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 u. Verdampfen wurde der kristallin. Rückstand (69% der theoret. Ausbeute) mehrmals aus großen Mengen A. umkristallisiert. Lange weiße Nadeln, F. 35,5°, $n_D^{45} = 1,4403$, ll. in A., Chlf., Aceton, Bzl., PAe. u. CH_3OH . — α -*Monomargarin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, aus Margarylacetonglycerin in wasserfreiem Ä. u. konz. HCl, aus Ä. längliche Platten, F. 76,4°, $n_D^{80} = 1,4412$, ll. in Bzl., Chlf., Butylalkohol u. Äthylacetat, wl. in k. Ä. — Zur Darst. von β -Monomargarin nach der Methode von GRÜN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43. 1288 [1910]) mußte erst das β -*Margaro- α,γ -dichlorhydrin*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, aus Margarylchlorid u. α,γ -Dichlorhydrin hergestellt werden. Aus A. bei 0°, F. 26,5° $n_D^{40} = 1,4538$, l. in Ä., CCl_4 , Aceton, Butylalkohol, Äthylacetat u. PAe., Daraus durch Erhitzen mit AgNO_2 im H_2 -Strom das β -*Monomargarin*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, F. 75,7°, $n_D^{80} = 1,4413$, l. in CCl_4 , Aceton, Butylalkohol, Äthylacetat, PAe. u. Chlf. — α,γ -*Dimargarin*, F. 71,8°, $n_D^{75} = 1,4407$ u. α,β -*Dimargarin*, F. 70,1°, $n_D^{75} = 1,4404$ wurden durch Einw. von K-Margarat auf α,γ -Dichlorhydrin bzw. α,β -Dibromhydrin erhalten. — *Trimargarin* wurde durch direkte Verseifung von Glycerin u. Margarinsäure dargestellt, $n_D^{75} = 1,4401$, F. 62,7°, l. in k. Chlf. u. CCl_4 u. w. Aceton, Äthylacetat, Butylalkohol u. Ä. — Die Darst. symm., gemischter Triglyceride vom allgemeinen Typus $\text{CH}_2\text{OR}\cdot\text{CH}(\text{OR}')\cdot\text{CH}_2\text{OR}$ erfolgte in 2 Schritten. 1. Die Rk. von α,γ -Dichlorhydrin mit dem Säurechlorid R' unter Bldg. des β -Acyldichlorhydrins $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OR}')\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. 2. Behandlung des β -Acyldichlorhydrins mit 2 Moll. des Ag-Salzes oder 1 Mol. des Pb-Salzes der Säure R-OH. β -*Palmito- α,γ -dichlorhydrin*, F. 34,8°, u. β -*Stearo- α,γ -dichlorhydrin*, F. 39,5° wurden nach derselben Methode wie das β -*Margaro- α,γ -dichlorhydrin* dargestellt. Von gemischten symm. Triglyceriden wurden synthet-

tisiert: β -Palmito- α , γ -dimargarin, F. 58,3⁰, $n_D^{75} = 1,4385$, ll. in Chlf., Aceton, PAe. u. Butylalkohol; β -Stearo- α , γ -dimargarin, F. 63,1⁰, $n_D^{75} = 1,4410$, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm.; β -Margaro- α , γ -dipalmitin, F. 59,5⁰, $n_D^{75} = 1,4392$, l. in k. CCl₄ u. in w. Ä., Aceton, Äthylacetat u. PAe.; β -Margaro- α , γ -distearin, F. 66,4⁰, $n_D^{75} = 1,4405$, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — Unsymm., gemischte Triglyceride von allgemeinem Typus CH₂OR'·CH(OR)·CH₂OR wurden nach der Methode von FISCHER (l. c.), Behandlung des α -Monoglycerids CH₂OR'·CH(OH)·CH₂OH mit 2 Moll. des Säurechlorids R·Cl, synthetisiert. Dargestellt wurden: α -Margaro- β , γ -dipalmitin, F. 57,8⁰, $n_D^{75} = 1,4400$, l. in PAe., Äthylacetat, Aceton u. Chlf.; α -Margaro- β , γ -distearin, F. 63,8⁰, $n_D^{75} = 1,4407$, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm.; α -Palmito- β , γ -dimargarin, F. 57,3⁰, $n_D^{65} = 1,4424$, ll. in Chlf., Aceton, Äthylacetat u. PAe.; α -Stearo- β , γ -dimargarin, F. 62,5⁰, $n_D^{75} = 1,4395$, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm.; γ -Margaro- α , β -dibromhydrin, F. 35,5⁰, $n_D^{70} = 1,4612$, ll. in Aceton, Chlf., Äthylacetat, Butylalkohol, Ä. u. Phenylol, sl. in k., ziemlich l. in h. Ä. — Von sämtlichen dargestellten Glyceriden sind bei 0 u. 15⁰ die Löslichkeiten in A. u. Ä. bestimmt u. die Brechungsindizes bei 80⁰ aus Messungen bei anderen Temp. berechnet worden. (Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 20. Sect. III. 445—58. 1926. Montreal, Mc Gill Univ.) E. Jos.

George Paul Vincent, Die reinigende Wirkung der Seifen. II. (Vgl. FALL, S. 761.)

Die von FALL beobachtete maximale Stabilität von MnO₂-Suspensionen tritt bei der Seifenkonz. ein, wo das negative Ion der Seife im Verhältnis zum positiven am stärksten adsorbiert wird. Die negative Ladung des durch Na-Oleat stabilisierten MnO₂ wird vom Vf. durch Kataphoreseverss. nachgewiesen. Daß das MnO₂ auch positive Ionen adsorbiert, geht daraus hervor, daß bei Ggw. anderer positiver Ionen (Zusatz von KCl oder NaCl) die der maximalen Stabilisierung entsprechende Seifenkonz. geringer ist als ohne Zusätze. K⁺ wird mindestens ebenso stark adsorbiert wie Na⁺. Mit K-Oleat hergestellte MnO₂-Suspensionen verhalten sich vollkommen analog. Die widersprechenden Resultate von MC BAIN, HARBORNE u. KING (Journ. physical Chem. 28. 1; C. 1924. II. 1988) u. FALL über die Seifenkonz., bei der Lampenschwarz am besten suspendiert u. durch Filterpapier mitgeführt wird, beruhen darauf, daß, wenn die zu filtrierenden Suspensionen gröbere, „nicht-stabilisierte“ Kohleteilchen enthalten, diese die Filterporen verstopfen, so daß die feinen „stabilisierten“ Kohleteilchen nicht durchgelassen werden. (Als „stabilisiert“ bezeichnet Vf. suspendiertes Material, das sich nach langem Stehen, z. B. 10—20 Stdn., nicht absetzt u. durch Filterpapier mitgeführt wird). Änderung der Versuchsbedingungen derart, daß eine Störung der Filtration des feinteiligen Materials durch das grobteilige verhindert wird, bringt die Widersprüche zwischen beiden Arbeiten zum Verschwinden. Vf. zeigt durch Verss. mit K-Oleatlgg. u. Knochenkohle verschiedener Korngröße, daß auch das Verhältnis Seife: Kohle einen großen Einfluß auf die Farbe des Filtrats hat; bei Anwendung von 1 g Kohle auf 20 ccm Seifenlg., Schütteln u. 16-std. Absitzen erhielt, entsprechend der Angabe von MC BAIN, HARBORNE u. HARKINS, das Filtrat der 4,5⁰/₁₀₀g. Seifenlg. mehr Kohle als das der 0,4⁰/₁₀₀g., bei Anwendung von 0,4 g Kohle auf 20 ccm Seifenlg. enthielt letzteres viel mehr Kohle (FALL). Ein anderer wichtiger Faktor ist die Zeit. Wenn grobteilige „nicht-stabilisierte“ Kohleteilchen längere Zeit mit einer konzentrierteren Seifenlg. in Berührung sind, so findet Agglomeration zu so großen Teilchen statt, daß die Filterporen nicht mehr verstopft werden. Diese Agglomeration wird durch Erhitzen begünstigt. Kataphoreseverss. beweisen, daß die Ladung der Kohleteilchen in einer 0,4⁰/₁₀₀g. Seifenlg. erheblich größer ist als bei einer 4⁰/₁₀₀g. Lsg.; danach muß auch entsprechend der Angabe von FALL bei 0,4⁰/₁₀₀g. Lsg. die größere Stabilisierung eintreten. — Palmölseife, Olivenölseife, Talgseife, „Green Arrow“-Seife u. silicathaltige „Green Arrowseife“ (Palmolive Co.) hatten prakt. dasselbe Emulgierungsvermögen für Kerosin u. ein schweres Maschinenöl. Die zur Emulgierung erforderliche Seifenkonz. sinkt etwas bei Anwendung geringerer Ölmengen u. ist bei 80⁰ höher als bei 40⁰. Vf. empfiehlt, mit 0,05—0,1⁰/₁₀₀g. Seifenlgg. bei 40⁰ zu arbeiten. NaOH, Na-Phosphat, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇, in nicht zu großen Mengen u. NH₄OH begünstigen die Emulgierung; Na-Silicat (Na₂O: SiO₂ = 2, 2,5 u. 3) ist kein Emulgierungsmittel für Öle. Für die reinigende Wrkg. spielt außer der Peptisierung u. Emulgierung die Benetzung eine Rolle. Na₃PO₄, Na₂HPO₄, NaOH u. Na-Silicat reinigen, weil sie den Schmutzstoff (Schmieröl) benetzen u. sich zwischen das Gewebe bzw. die Haut u. den Schmutzstoff eindrängen. Es werden 2 einfache Methoden zur Best. der Benetzbarkeit angegeben. Fette, die Ca-Seifen enthalten, werden durch Na₃PO₄ besser entfernt als durch NaOH u. wahrscheinlich sogar besser als durch Seife, weil ersteres

das für die Emulgierung in W. schädliche Ca-Oleat ausfällt. Ein spezielles Öl (viscoses schwarzes Transmissionsöl) wurde durch NaOH leichter emulgiert als durch Na₃PO₄, vermutlich infolge Ggw. organ. Stoffe, die mit dem Alkali Seife bildeten. Vf. schildert die Vorteile eines aus 20% Seife u. 80% (Na₂O)₂(SiO₂)₃ bestehenden Waschmittels. Das Gemisch hat nur gegenüber Fe-hartem W. dieselben erweichenden Eigg. wie reine Seife. Die Fähigkeit, Fe-hartes W. zu erweichen, sinkt in der Reihenfolge NaOH-Na-Silicat-Na₂CO₃; die Überlegenheit der beiden ersteren beruht wahrscheinlich auf ihrer Fähigkeit, negativ geladene Fe-Sole zu bilden. Die günstige Wrkg. eine Na-Silicatzusatzes zu NaOCl-Bleichlaugen besteht erstens in der Verminderung der H⁺-Ionenkonz.; zweitens wird wahrscheinlich hydrat. SiO₂ von den Fasern adsorbiert u. dadurch einerseits deren Festigkeit erhöht, andererseits die Adsorption oder Absorption etwaiger gelber Zersetzungsprodd. herabgedrückt. Bei gründlichem Waschen vor dem Trocknen war die Farbe mit u. ohne Silicatzusatz gebleichter Gewebe gleich. (Journ. physical Chem. 31. 1281—1315. Cornell Univ.) KRÜGER.

Otto Schlieviensky, *Die Deutschen Einheitslieferbedingungen für Leinöl, Leinölfirnis und Terpentinöl*. Nach Schilderung der Notwendigkeit zur Schaffung von Lieferbedingungen u. ihrer Entstehung führt Vf. die deutschen Lieferbedingungen für rohes, gebleichtes, raffiniertes u. Lack-Leinöl, für Leinölfirnis u. für Terpentinöl an. (Farbenztg. 32. 2250—53. Berlin.) BRAUNS.

W. Herbig, *Zur Prüfung der Textileleine auf Feuergefährlichkeit*. Die von KEHREN u. VATER (Melliands Textilber. 8. 152; C. 1927. I. 1907) ausgeführten Verss. über die Prüfung von Textileinen auf ihre Feuergefährlichkeit entsprechen nicht den Verhältnissen der Praxis, da im Mackeyapp. 200% Öl auf die Faser kommt. Vf. gibt dann an einer Skizze eine kurze Beschreibung des App. nach KEHREN u. des Original-Mackeyapp. mit der Gebrauchsanweisung. (Melliands Textilber. 8. 796—98. Chemnitz.) BRAUNS.

Harvel Corp., übert. von: **H. T. Harvey**, Newark, N. J., *Reaktionsprodukte des Acajonnußschalenöls*. Das Öl wird mit einem Metall (Cu, Al, Pb) oder einer O₂-Verb. dieses Metalls behandelt u. dadurch brauchbare Prodd. für Lacke, elektr. Isolierung, Bindemittel, Papier usw. erhalten. (E. P. 272 510 vom 7/6. 1927, Auszug veröff. 4/8. 1927. Prior. 8/6. 1926.) KAUSCH.

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Apparat zum Trennen von vegetabilischem Öl und rohen Olivenölen von Saft*. Die Fll., die in einem Sammelbehälter getrennt wurden, werden einer Zentrifuge durch getrennte Rohre zugeführt. Das Rohr für das Öl ist beweglich, so daß es immer nahe der Oberfläche mündet, während das Rohr für den Saft fest ist u. nahe dem Boden des Behälters mündet. (F. P. 620 601 vom 25/8. 1926, ausg. 26/4. 1927. Span. Prior. 27/8. 1925.) KAUSCH.

Paul Jaeger, Prüfung und Unterscheidung pflanzlicher Öle durch das neue Fließverfahren. Stuttgart: Forschungs- und Lehrinstitut für Anstrichtechnik 1927. (26 S.) 8°. [Umschlagt.] PAUL JAEGER, Fließverfahren zur Unterscheidung pflanzlicher Öle. br. M. 1.60.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

Gerhard Jackel, *Schlichten, Herstellung, Verwendung und Zersetzung*. Die Herst. von Schlichten, wie die verschiedenen Verff. zum Aufschließen der Stärke, die Zusätze zu Schlichten, ihre Verwendung, einige Durchschnitts-Schlichtrezepte der Praxis für Leinengarne, für rohe Baumwollgarne, für eine Baumwoll-Schwerschlichte u. für Kunstseide, die Verwendung von Schlichtmaschinen u. die Zers. der Schlichten werden beschrieben. (Melliands Textilber. 8. 790—93.) BRAUNS.

George Forrest Davidson, *Das spezifische Volumen der Baumwollcellulose*. Die Best. der spezif. Voll. verschiedener Arten von Baumwollcellulose (mit Sodalsg. gekocht oder mercerisiert) u. denaturierter Cellulosen in He, W, u. Toluol ergibt, daß das spezif. Vol. in Helium 1% u. in W. 3—5% niedriger ist als in Toluol. Es schwankt mit der Art der Baumwolle u. ist bei mercerisierter Baumwolle u. den Kunstseiden größer als bei der mit Sodalsg. gereinigten Baumwolle. Der Wert des spezif. Vol. in He wird, unter der Annahme, daß keine Adsorption des He erfolgt, als der wahrscheinlichste angesehen. Das spezif. Vol. in W. ist kleiner, weil W. von der Cellulose adsorbiert

wird. Als Mindestdruck, der auf die adsorbierten Moll. ausgeübt wird, berechnet Vf. 2000 at. Das spezif. Vol. in Toluol ist größer als in He, weil das Toluol wegen der Kleinheit der Poren der Cellulose diese nicht völlig durchdringen kann. Spezif. Vol. für amerikan. Upland-Baumwolle, mit Sodalg. gekocht: 0,638; mercerisiert 0,645; Sea-Island 0,642 bzw. 0,647 (Fehlergrenze $\pm 0,002$); Viscose 0,646; Kupferseide 0,653; Nitroseide 0,648. (6 Tabellen im Original.) (Journ. Textile Inst. 18. T. 175—86.) MICH.

G. F. New und S. Alty, *Das Gewicht der Elementarfaser des Flachses pro Zentimeter*. Vf. bestimmen das Gewicht der Elementarfaser des Flachses pro cm, um dessen Zusammenhang mit der Qualität des aus dem Flachse erhaltenen Garnes festzustellen. Durch Behandeln mit verd. Natronlauge lassen sich die Flachsfasern in die Elementarfaser zerlegen. Ein 5 cm langes Stück wird gewogen, die Elementarfaser u. Mk. gezählt u. daraus das Gewicht pro cm berechnet. Die Werte schwanken um 0,00 300 mg/cm u. sind an der Wurzel größer als an der Spitze. Ein Zusammenhang zwischen diesem Gewicht u. der Spinneignung des Flachses besteht nicht. (Journ. Textile Inst. 18. T 187—90.)

MICHEL.

J. A. Matthew, *Die Elastizitätseigenschaften der Flachsgarne*. Teil II. Im ersten Teil (Journ. Textile Inst. 13. 1922) beschreibt Vf. eine Apparatur zur Best. der Elastizität von Flachsgarnen u. gibt einen allgemeinen, mehr qualitativen Überblick über den Verlauf der Dehnungsdiagramme von Flachs-, Hanf- u. Baumwollgarnen. In der vorliegenden Veröffentlichung werden diese Diagramme quantitativ unter besonderer Berücksichtigung der Flachsgarne untersucht. Bei der quantitativen Best. der Elastizitätseigg. von Garnen, die aus verschiedenen Arten von Flachs hergestellt waren, wurde gefunden, daß es prakt. unmöglich ist, in jeder Beziehung mit Ausnahme der Natur der Faser ident. Garne herzustellen. Die für Flachs erhaltenen Resultate sind auch für Hanf, aber nicht für Baumwollgarne anwendbar, Garne aus verschiedenen Fasern müssen wegen ihrer großen Unterschiede in der physikal. Struktur der Fasern besonders untersucht werden. Für Flachs- u. Hanfgarne wurde gefunden, daß der Hauptverlauf der Dehnungskurve sich durch die Gleichung: $y_t = a_t x + 1/b_t \log_{10} x_t/x_i$ ausdrücken läßt. Es wird eine Analysenmethode beschrieben, welche zeigt, daß sehr regelmäßige u. übereinstimmende Resultate erhalten werden. Diese zeigen, daß äußerst ähnlich hergestellte Garne aus verschiedenen Arten Flachs u. Hanf bestimmte u. leicht meßbare Differenzen in der Dehnbarkeit u. Elastizität geben. (Journ. Textile Inst. 18. T 207—42.)

BRAUNS.

L. Leites, *Wie im Schmutz gewalkte wollene Ware gewaschen werden muß*. Die Art der Wäscherei in den Tuchfabriken, die das Waschen nach der Walke vornehmen, wird nicht für richtig gehalten. Vf. gibt eine Vorschrift für ein geeigneteres Waschverf., das die Güte der Ware erhöht, den Preis derselben verringert u. eine Zeitersparnis mit sich bringt. (Melliands Textilber. 8. 771—72. Moskau.)

BRAUNS.

J. E. Duerden und V. Bosman, *Das ungleichmäßige Wachsen der Merinowolle*. Die Wolle der Merinoschafes wird auf ihren Durchmesser an verschiedenen Stellen, ihre Länge u. die Anzahl der Kräuselungen untersucht u. daraus ein ungleichmäßiges Wachstum nachgewiesen. (Journ. Textile Inst. 18. T 191—94. Grahamstown, Südafrika, Rhodes Univ.)

MICHEEL.

E. A. Fisher und G. Barker, *Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf den Grad des Trocknens wollener Kammgarnfabrikate*. In Forts. ihrer früheren Arbeiten (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 103. 105. 571; C. 1923. III. 5. 1295) untersuchen Vf. den Einfluß der Temp., den der Größe der Wollstücke u. den der Webart auf den Grad des Trocknens. Die Resultate sind in Kurven u. Tabellen zusammengestellt. (Journ. Textile Inst. 18. T 195—206.)

BRAUNS.

K. Fenchel, *Fachausdrücke in der Papierfabrikation*. Vf. gibt eindeutige Definitionen für Ausdrücke, die in der Papierfabrikation im Gebrauch sind, u. zwar für die Dicke, das Gewicht, den Griff, die Oberfläche, die Farbe, die Weiße, die Längenveränderung durch Befeuchtung u. für chlor- u. säurefrei. (Wehbl. Papierfabr. 58. 1096—1100.)

BRAUNS.

Sidney D. Wells und John D. Rue, *Brauchbarkeit der amerikanischen Hölzer für Papierzellstoff*. Es wird über Verss. im Forest Products Laboratory zu Madison, Wis., berichtet, wo eine große Anzahl amerikan. Holzarten auf ihre Verwendungsfähigkeit in der Papierfabrikation untersucht werden. (Paper Trade Journ. 85. No. 5. 49—50.)

BRAUNS.

Merle B. Shaw und George W. Bicking, *Manilahanfseilabfälle als Rohstoff für die Papierfabrikation*. Um die Brauchbarkeit der Abfälle aus den Seilereien u. der

gebrauchten Schiffstau als Papierrohstoff zu ermitteln, wurden einige Laboratoriumsvers. u. Kochungen im Versuchskocher ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde das nicht sortierte u. zerkleinerte Material unter verschiedenen Bedingungen mit Kalk, Ätznatron oder Soda gekocht, im Versuchsholländer aufgearbeitet, zu Bogen geschöpft u. diese auf ihre Festigkeit geprüft. Die Ausbeute an ungelichem Stoff betrug beim Ätznatron 35,4%, beim Kalk 58,3% u. bei Soda 46,6%. Die Kochung mit Soda gab den besten Stoff. Papier aus Manila ist in bezug auf Festigkeit dem aus Kraftzestoff unterlegen, jedoch wesentlich besser als ungelichem Sulfitzestoff. Störend bei der Verarbeitung von Manilaseilabfällen ist der Ölgeh., von dem beim Kochprozeß nur ein Teil herausgelöst wird, so daß die fertigen Papiere immer noch einen Ölgeh. von 2—10% haben. (Paper Trade Journ. 84. No. 18. 68—70.) BRAUNS.

Merle B. Shaw und **George W. Bicking**, *Caroafaser als Papierrohstoff*. Vff. beschreiben zunächst an zahlreichen Abb. die Laboratoriums- u. eine Versuchskochereinrichtung, mit der Vers. ausgeführt wurden, um die Brauchbarkeit der Caroafaser für die Herst. von Papier zu untersuchen. Caroa (*Neoglaziovia variegata*) gehört zur Familie der Bromeliaceae. Durch Aufschlagen der Blätter zwischen Steinen gewinnen die Eingeborenen eine Faser, die sie auf Seile u. Netze verarbeiten. Zum Aufschluß der Faser wurde mit NaOH gekocht u. zwar wurde mit kleinen Mengen Lauge eine Faser erhalten, die sich vorzüglich zur Herst. von Sack- u. Packpapier eignet, mit größeren Mengen NaOH wird eine leicht bleichbare Faser gewonnen, die fester ist als Sulfitzestoff, das daraus hergestellte Papier kann mit Lumpenpapier verglichen werden. Der Verbrauch an Chemikalien u. die Ausbeute an Stoff sind befriedigend. Die mkr. Unters. zeigt, daß die Faser eine zylindr. Form hat, verhältnismäßig lang aber von geringem Durchmesser ist. Diese Eigg. geben dem daraus hergestellten Blatt einen guten Griff, eine gute Dichtigkeit u. Festigkeit. (Department of commerce. Technol. Papers Bureau of Standards 21. Nr. 340. 24 Seiten. Sep.) BRAUNS.

Gregorio Pio Maidana, *Technische Untersuchung über die industrielle Nutzbarmachung des Tacuarohres und einiger landwirtschaftlicher Nebenprodukte*. — *Projekt einer Cellulosefabrik*. Nach einer allgemeinen Einleitung über Cellulose untersucht Vf. die Möglichkeit, ausgehend von Stroh oder Tacuarrohr, einer Bambusrohrart, die vor allem in Misiones vorkommt, eine nationale argentin. Papierindustrie zu begründen. Es werden Analysen dieses Rohres gegeben u. Vers. in kleinem Maßstabe beschrieben. (Anales Assoc. quim. Argentina 15. 73—104. Santa Fe.) R. K. MÜLLER.

Roger C. Griffin, *Die Ausdehnung von Papier bei Veränderung der Feuchtigkeit*. Vf. beschreibt zunächst den App., das Expansiometer, die Kontrolle der Feuchtigkeit, die Prüfungspapiere, die Prüfungsmethode u. die erhaltenen Resultate. Verschiedene Sorten von Papier wurden unter verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen geprüft u. gefunden, daß vollständig getrocknete Papiere bei zunehmender Feuchtigkeit übereinstimmendere Resultate geben u. sich das Feuchtigkeitsgleichgewicht schneller einstellt als wenn von Papier mit hohem Feuchtigkeitsgeh. ausgegangen, wird. Aus seinen Vers. geht hervor, daß die prozentuale Ausdehnung zwischen 20 u. 80% relativer Feuchtigkeit eine geradlinige Kurve gibt, daß die Ausdehnung in der Querrichtung bedeutend größer ist als in der Maschinenrichtung, daß gewachste Papiere unter 60% Feuchtigkeit kaum beeinflusst werden u. daß in den meisten Fällen die Zunahme der Ausdehnung zwischen 80 u. 100% beträchtlich größer ist als zwischen 60 u. 80% Feuchtigkeit. (Paper Trade Journ. 85. Nr. 5. 51—54.) BRAUNS.

—, *Atmosphärische Bedingungen und Papier in Druckereianlagen*. Es wird untersucht, welches die günstigste relative Feuchtigkeit in einer Druckerei ist, um bei höchster Produktion den besten Druck zu erreichen. Die günstigsten Resultate wurden bei einem Feuchtigkeitsgeh. des Papiers von 4—6% erhalten. (Paper Trade Journ. 85. Nr. 1. 53—54.) BRAUNS.

W. K. Lewis, **W. H. Mc Adams** und **F. W. Adams**, *Das Trocknen von Papierprodukten*. Vff. besprechen die drei wichtigsten Arten des Trocknens von porösen Papierbogen, wie das Trocknen an der Luft, durch Berührung mit heißen Metallflächen oder durch Kombination dieser beiden Arten. Bei allen diesen Methoden verläuft bei konstanten Trockenbedingungen der Trockenvorgang in drei Stufen. Die erste besteht in einem Vorheizen, während dem nur eine geringe Trocknung stattfindet, in der zweiten erfolgt eine rasche Entfernung des W., die in der dritten Stufe wieder stark abnimmt. An Kurven wird gezeigt, daß während der letzten Stufe beim Trocknen an der Luft bei konstanter Temp., Luftfeuchtigkeit u. Schnelligkeit der Trocknungsgrad proportional dem Geh. an freier Feuchtigkeit ist u. ebenso der

Feuchtigkeitsdifferenz zwischen Stoff u. Trockenluft. Ferner zeigen die Kurven, daß mit fortschreitender Trocknung sowohl der Diffusionswiderstand des aus dem Stoff entweichenden Wasserdampfs wie auch der Widerstand, der sich dem Eindringen der Wärme in den Stoff bietet, stark steigt; letzterer schneller als der erstere. Während der zweiten Stufe ist eine Bewegung der Luft über der trocknenden Fläche ein wirksames Mittel, die Trocknung zu beschleunigen. (Paper Trade Journ. 84. Nr. 18. 61—67.)
BRAUNS.

A. Anable und C. L. Knowles, *Kontinuierliche Ätznatronregenerierung für Sulfatzellstoffabriken*. Es wird eine Anlage beschrieben, in der das Ätznatron aus der Schwarzlauge eines Sulfatzellstoffbetriebes durch einen kontinuierlichen Prozeß wiedergewonnen wird. (Paper Trade Journ. 85. Nr. 1. 55—58. New York.)
BRAUNS.

Torsten Hasselstroem, *Sulfatschwarzlaugeuntersuchung. (Über die Menge der Palmitinsäure im Fichtenholzterpentinöl.)* In Forts. seiner Arbeiten über Fettsäuren im Fichtenholzterpentin (Paper Trade Journ. 83. 60; C. 1926. II. 1349) beschreibt Vf. Verss. über die Bldg. von *Palmitinsäure* beim Sulfatkochprozeß. Zu diesem Zweck wurde reine *Ölsäure* in Ggw. von NaOH, KOH oder frischer Sulfatlauge bei verschiedenen Temp. u. bei verschiedenen Alkalikonzz. gekocht. Die Verss. ergaben, daß *Ölsäure* teilweise in *Palmitinsäure* übergeführt wird u. daß *Ölsäure*, die mit Frischlauge im Bombenrohr erhitzt wurde, die gleichen Rkk. zeigt wie das Fichtenholzterpentin. Die Menge der vorhandenen *Palmitinsäure* bedingt nicht das Vorhandensein einer natürlichen Fettsäure, sie kann vielmehr erst während der Kochung entstanden sein. Die Menge hängt ab von der Menge der vorhandenen *Oleinsäure*, die sich im Pflanzenfett findet, denn die anderen ungesätt. Fettsäuren geben keine *Palmitinsäure*, sondern Polymerisationsprodd. verschiedener Zus. (Paper Trade Journ. 85. Nr. 1. 49—53.)
BRAUNS.

A. Lewitzky, *Präparieren und Avivieren von Kunstseide*. Vf. bespricht kurz die Präparation von Kunstseide. Die dazu verwandte Stärke muß gut in den Faden eindringen u. ihn füllen; um dies zu erreichen, ist ein Zusatz von geeigneten Klebstoffen, wie Pflanzenleim, unter gleichzeitigem Zusatz eines Maltosepräparats, wie *Avivagemaltol L*, erforderlich. (Melliands Textilber. 8. 793.)
BRAUNS.

Otto Merz, *Über die Viscosität von Nitrocellulosen*. Aufzählung der Hersteller von Nitrocellulose, Einteilung der Nitrocellulosen nach KEYES u. der I.-G. Farbenindustrie. Besprechung der verschiedenen Faktoren, die die Viscosität beeinflussen, wie die Herst., die Löslichkeit, die Lösungsm., die Konz., der W.-Geh. der Nitrocellulose u. die Temp., der verschiedenen Methoden zur Best. der Viscosität, der hierfür verwandten App. u. der Methode der Westf.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G. (Farben-Ztg. 32. 2768—71. Berlin-Neukölln.)
BRAUNS.

R. Schmehlík, *Taschennikroskop als Fadenzähler*. Beschreibung eines von der Firma F. W. SCHIECK Nachf., Berlin O 27, herausgegebenen Taschennikroskops von der Größe eines Füllfederhalters, das sich mit seiner 25-fachen Linearvergrößerung sehr gut als Fadenzähler eignet. (Melliands Textilber. 8. 773.)
BRAUNS.

Frida Bock, Sorau, N./L., *Messung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft in Fabrikräumen*, in welchen hygroskop. Stoffe verarbeitet werden, z. B. in Spinnereien, Webereien usw. mittels einer Wage, welche die Gewichtsänderung eines hygroskop. Meßkörpers infolge seiner Feuchtigkeitsaufnahme oder -abgabe bzw. den ihr entsprechenden Feuchtigkeitsgeh. der Luft anzeigt bzw. aufzeichnet, dad. gek., daß der hygroskop. Meßkörper aus demselben Stoff besteht wie der zur Verarbeitung kommende. (D. R. P. 448 646 Kl. 42 i vom 6/8. 1925, ausg. 9/9. 1927.)
KÜHLING.

Willem Tom, Katwijk aan Zee, Holland, *Imprägnieren von Fasern*. (D. R. P. 447 479 Kl. 8 k vom 27/10. 1926, ausg. 26/7. 1927. Holl. Prior. 28/10. 1925. — C. 1927. I. 1085.)
FRANZ.

Heberlein & Co., Akt.-Ges., Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Verzieren von Geweben*. Die pflanzliche Faser wird vor der Behandlung nach dem Verf. des Hauptpatentes mercerisiert oder mit einem oder mehreren der dort genannten Quellmittel behandelt. (E. P. 271 859 vom 16/5. 1927, Auszug veröff. 20/7. 1927. Prior. 25/5. 1926. Zus. zu E. P. 268 389; C. 1927. II. 641.)
FRANZ.

V. V. Octrooi Maatschappij Védé, Amsterdam, *Vorbereitung von Fasern für das Spinnen* usw. Stroh, Gräser, (Agave) usw., Cocosnußschalen u. dgl., Blätter, Stiele, Rinden o. dgl. werden mit einer alkal. Lsg. (NaOH-Lsg.), gegebenenfalls unter Zusatz

eines Katalysators (CuSO_4 , NiSO_4 oder NH_4Cl), u. dann mit einem verseifbaren Stoff (reine Fettsäure, Öl) behandelt. (E. P. 274 331 vom 8/11. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KAUF.

E. C. Duhamel und Compagnie Générale des Industries Textiles, Roubaix, Frankreich, *Wollwäsche*. An Wollschweiß arme Wolle wird in Form von Wollflocken mit Seife oder Na_2CO_3 behandelt, um die vorher zur Einw. gekommene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. Säure zu entfernen, bevor sie in das Wollschweißbad gelangt. (E. P. 274 100 vom 3/5. 1926, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 4/5. 1925. Zus. zu E. P. 240 477; C. 1926 I. 2638.) KAUSCH.

Inland Empire Paper Co., übert. von: **Waldo E. Rosebush**, Millwood, Washington, *Mischen von Pülpe*. Man verwendet ein paar Gefäße, die miteinander in Verb. stehen u. eine Zirkulationsvorr. aufweisen. (A. P. 1 631 762 vom 5/8. 1924, ausg. 7/6. 1927.) KAUSCH.

Herman B. Kipper, Muskegon, Michigan, *Kochlauge zur Herstellung von Sulfat- oder Kraftcellulose*. Die Kochlauge enthält ein Gemisch von NaHSO_4 u. Schwefelalkaliverbb., die bei der Herst. von Alkalien entstehen. NaHSO_4 u. die Schwefelalkaliverbb. werden zweckmäßig in solchen Mengenverhältnissen verwendet, daß Na_2SO_4 gebildet wird. (A. P. 1 629 393 vom 26/11. 1924, ausg. 17/5. 1927.) RÖHMER.

Du Pont Rayon Co., Buffalo, übert. von: **G. W. Blanco** und **C. Henningsen**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von Viscose*. Man versieht die Zellstoffschichten mit Runzeln oder Löchern usw., damit die Mercerisierlauge zu allen Teilen der Zellstoffschichten freien Zutritt hat, hierdurch wird ein wiederholter Gebrauch der Laugen ermöglicht. Durch einen Zusatz von Hemicellulose wird das Reifen der Viscose beschleunigt, man kann daher der Lauge Hemicellulosen zusetzen. (E. P. 272 475 vom 23/5. 1927, Auszug veröff. 4/8. 1927. Prior. 12/6. 1926.) FRANZ.

Wolff & Co., Walsrode, **E. Czapek** und **R. Weingand**, Bomlitz, *Kunstseide, Folien, Überzüge, Kapseln usw. und plastische Massen*, erhält man aus Viscose oder einer anderen Cellulose, unter Zumischen von Asbest o. dgl. in Form von Pulver. (E. P. 274 054 vom 21/6. 1927, Auszug veröff. 31/8. 1927. Prior. 8/7. 1926.) KAUSCH.

Casanin A.-G., Luzern, *Herstellung von Bindemitteln aus Casein*. Casein, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaF werden mit Füllmitteln, z. B. CaCO_3 , gemischt. (Schwz. P. 119 395 vom 25/12. 1925, ausg. 16/3. 1927. Zus. zu Schwz. P. 114 287; C. 1926. II. 846.) THIEL.

Jaroslaws Erste Glimmerwaren-Fabrik in Berlin, Berlin-Weißensee, *Faserstoffmassen*. Zu Flächengebilden, wie Bahnen, Tafeln, Geweben usw., vereinigte u. mit Bindemittel behandelte Fasern werden mechan. getrennt; zum Trennen benutzt man Vorr., die die Faser schonen; wie Desintegratoren, Schlagkreuzmühlen, Reißwölfe. Man erhält Fasermassen, die gleichmäßig mit dem Bindemittel überzogen sind. Eine mit 35% Kunstharz versehene Papierbahn wird in einer Schlagkreuzmühle aufgefaserst u. die Fasermasse in Mischtrommeln mit weiteren 15% pulverförmigem Kunstharz vermischt. (Schwz. P. 120 880 vom 14/6. 1926, ausg. 16/6. 1927.) FR.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Charles Berthelot, *Das Waschen der Kohle durch Flotation*. Beschreibung der Anwendung des Schwimmaufbereitungsverf. für Kohlenstaub, Schlämme etc., deren Aschengehalt dadurch in hohem Grade vermindert wird, während die Methoden der Kohlenwäsche hier nicht mehr zum Ziele führen. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 334 bis 353.) BÖRNSTEIN.

A. Meiro und **Ch. Meurice**, *Destillation bei niedriger Temperatur*. MEYROS Verf. der Dest. von Brennstoffen bei niedriger Temp. läßt die Dest. innerhalb einer organ. Fl. von hohem Kp. vor sich gehen, als welche Petroleumrückstände oder schwere Steinkohlen- oder Holzteeröle verwandt werden können. Dadurch wird eine partielle Dest. des Brennstoffs u. ein Cracker des Öls des angewandten Gemisches zu leichten Ölen erreicht, während der ganzen Dest. die gleiche Temp. aufrecht erhalten u. durch gemäßigt Cracken des primären Teers ein Destillat erzeugt, das zu einem großen Teile leichte Prodd. enthält, die direkt in Motoren verwandt werden können, sehr wenig O u. nicht über 4% Phenole u. Säuren enthalten. Zahlen u. Kurven erläutern die Ausbeuten u. den Gang der Dest. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 290—97.) BÖRNST.

Emilio Damour, *Vergasung der geringwertigen Brennstoffe*. Auch die geringwertigen Brennstoffe kann man im geeigneten Generator vergasen, unter der einen Voraussetzung, daß sie von durchaus gleicher Korngröße sind. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 298—99.) BÖRNSTEIN.

Henri Verdinne, *Neue Betrachtungen über die Technik der Tieftemperaturverkokung.* (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 316—23.) BÖRNSTEIN.

R. Vondracek und K. Kravcov, *Beobachtungen über die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus den Brennstoffen während ihrer Verkokung.* Vff. haben 2 g-Proben von 13 Stein- u. Braunkohlensorten gepulvert u. in dünner Schicht im Porzellanschiffchen, das sich in einem Porzellanrohr befand, elektr. geheizt, während ein trockener N-Strom hindurchging. Im entweichenden Gasstrom wurde, in Intervallen von je 50°, der enthaltene H₂S mit Cd-Acetat aufgefangen, jodometr. bestimmt u. mit den vorher analyt. bestimmten Mengen von Pyrit-, Sulfat- u. organ. S verglichen. Es ergab sich: in den Proben vom O-Gehalt 1,52—30,37% bestand keine Beziehung zwischen der chem. Zus. der brennbaren Bestandteile u. der Menge des organ. S oder zwischen dieser u. dem Gehalt an Pyrit-S. — Die Menge des als H₂S entweichenden S schwankte zwischen 9 u. 47% des Gesamt-S. — Bis zum Gehalt von 33% flüchtiger Prodd. nimmt der entweichende S eher ab als zu; darüber hinaus wächst die Menge des als H₂S entwickelten S rascher als die der flüchtigen Substanzen; Cannelkohlen verhalten sich anders. — Aus dickeren Brennstoffschichten wird mehr H₂S abgegeben. — Der endgültige Entschwefelungsgrad des Koks im inerten Gase hängt nicht von der Schnelligkeit der Heizung ab, sondern die bei gleicher Temp. beginnende Entschwefelung ist bei um so niedrigerer Temp. zu Ende, je langsamer geheizt wird. — Nur bei niedrigeren Temp. zersetzen die organ. S-Verbb. sich vollständig, ohne daß der S beständigere Verbb. eingeht. — Die Verkokung in einer H-Atmosphäre vermehrt die H₂S-Ausbeute um so stärker, je langsamer die Temp. sich steigert. — Unterhalb 420° wird Pyrit durch H oder Wasserdampf nicht zers., ebenso wenig durch Holz; eine unterhalb 420° auftretende H₂S-Entw. oder Vermehrung der Entschwefelung durch H bezieht sich nicht auf den Pyrit, sondern nur auf organ. S. — Starke Reduktionswrkg. des H auf organ. S-Verbb. fand bei einer sehr O-armen u. relativ H-reichen Steinkohle (von Rosice) statt. Bei Zugabe verschiedener Pyritmengen zu dieser Kohle wurde durch Extrapolieren gefunden, daß die Kohle, abgesehen vom Pyrit, bis 900° im N-Strome 12%, im H-Strome 56% ihres organ. S abgibt. — Die organ. S-Verbb. werden nicht immer durch H reduziert; bei einer untersuchten Braunkohle ließ es sich nicht beobachten. — Die reinen Gewichte der in H resp. in N erhaltenen Koksmengen differieren für die Steinkohle aus Rosice im Mittel um 4%, die Vergrößerung der Entschwefelung durch Verwendung von H erreicht 40% des Gesamt-S. — Die Zers. des Koks in der H-Atmosphäre ist durch H₂S-Entw. im Innern der verkokten M. über der Temp. des Backens der Kohle zu erklären. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 324—33.) BÖRNST.

D. J. W. Kreulen, *Laboratoriumsstudie über die Bildung und Struktur von Koks.* Die Koksldg. im Platintiegel bei verschiedener Erhaltungsdauer, in einer auf 1000° erhitzten Muffel, u. die Bldg. von Halbkoks u. dabei auftretende Blähung in der FISCHER-SCHRADER-Retorte bei verschieden schnellem Hochheizen wurden beobachtet. Der Einfluß des Zusatzes von Graphitpulver, Sand u. nichtkokender Kohle auf die Festigkeit des erhaltenen Koks, wobei unter geeigneten Verhältnissen Steigerungen beobachtet wurden, wurde untersucht. — Mkr. Bilder ergaben, daß der im Laboratorium erhaltene Koks kein homogener Stoff war. (Fuel 6. 171—82. Rotterdam.) TYPKE.

H. Tropsch, *Die chemischen Vorgänge bei der Entstehung der Kohlen.* Bemerkung zum gleichnamigen Aufsatz von H. Weyland. Vf. hebt hervor, daß in dem Aufsatz von H. WEYLAND (Naturwiss. 15. 327; C. 1927. I. 3165) die Unters. von BRAY u. ANDREWS (Ind. engin. Chem. 16. 137; C. 1924. I. 1723) nicht erwähnt worden ist. Aus dieser Arbeit ergibt sich jedoch, daß die im vollständig vermoderten Holz vorhandenen alkalilösl. Bestandteile, das sind Huminsäuren, nicht aus der ursprünglich vorhandenen Cellulose, sondern aus dem Lignin entstanden sein müssen. Außer dem alkalilösl. gewordenen Lignin sind im Laufe der Vermoderung auch noch andere alkalilösl. u. teils auch H₂O-lösl. Substanzen entstanden; diese aus Cellulose entstandenen Stoffe sind dann infolge der weiteren Tätigkeit der Mikroorganismen wieder verschwunden u. können daher für die Huminsäurebildung nicht verantwortlich gemacht werden. Diese Arbeit zeigt, daß die Schlüsse, die FISCHER u. SCHRADER gezogen haben, voll berechtigt waren; ferner geht aus dieser Arbeit hervor, daß der Methoxylgehalt bei der Vermoderung relativ zunimmt, seiner absoluten Größe nach jedoch eine Verminderung eintritt. Der Methoxylgehalt kann daher nicht, wie MARCUSSEN angenommen hat, auf nachträglich entstandenes Pektin zurückzuführen sein; für die MARCUSSENSCHE Annahme, daß bei der Vermoderung des Holzes Pektinstoffe entstehen, liegt keinerlei Beweis vor. (Naturwiss. 15. 474—75.) FRIEDMANN.

C. Cockram und R. V. Wheeler, *Harze in der Kohle und ihr Einfluß auf deren Eigenschaften*. Der Geh. bituminöser Kohlen an Harzen ist wesentlich auf die durch Zers. pflanzlicher Gewebe entstandenen Ulminverb. zurückzuführen. Durch milde Oxydationsmittel können die zunächst in Alkali unl. Ulmine l. gemacht werden. Durch eingehende Verss. mit mehreren Proben harzhaltiger Kohlen wurde festgestellt, daß die Ggw. von Harzen bei der Verkokung die Ausbeute an „flüchtigen Stoffen“ steigert, den „Blähgrad“ des Koks dagegen verringert. (Fuel 6. 425—28. Department of Fuel Technology, Sheffield University.)

WOLFFRAM.

T. E. Layng und A. W. Coffman, *Die Wirkung der Belüftung auf den Erweichungs- und Wiedererhärtungspunkt von Kohlen*. Um eine Kontrollprobe für die Lagerungsfähigkeit von Kohlen zu gewinnen, wurde die Abhängigkeit der Temp. des Plastischwerdens von 5 verschiedenen, fein gemahlene u. durch ein 20—60 Maschensieb geschlagenen Kohlen von dem Grade der Einw. von O bei 110° im elektr. geheizten Rohr (Beschreibung der Apparatur bei LAYNG u. HATHORNE, Ind. engin. Chem. 17. 165; C. 1925. II. 999) untersucht. Es ergab sich bei dieser beschleunigten Oxydation eine Erhöhung der Temp. des beginnenden Plastischwerdens u. eine Verminderung des in der Apparatur herrschenden Maximaldruckes (hervorgerufen durch den Widerstand, den die erweichende M. dem Gasdurchgang entgegensetzt), ferner eine Herabsetzung der Temp. der beginnenden Koksblgd. u. der Qualität des letzteren. Es zeigte sich weiter, daß der Erweichungs- u. Wiedererhärtungspunkt als Anzeiger des Ausmaßes der zulässigen Belüftung herangezogen werden könne, indem Kohlen, die über einen größeren Temp.-Bereich plast. bleiben, also schwerer oxydierbar sind, mit weniger Gefahr gelagert werden können. — In einer 2. Versuchsreihe mit Luft ergab sich bei Temp. über 150° schon eine Schädigung der Verkokungseigg. der Kohle, während mäßige Erhitzung diese Eigg. oft günstig beeinflusst. Inerte Gase (N) gestatten ohne Schädigung ein Erhitzen der Kohle auch auf höhere Temp. (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. 19. 924—25. Urbana, Univ. of Illinois.)

HERZOG.

Passagez, *Bemerkungen über das Bergiusverfahren und über einige Versuche im Zusammenhang mit der Wasserstoffbeladung fester und flüssiger Brennstoffe*. Vf. hat Gasteer, Gaskohle, Braunkohle u. Braunkohlenteer, Gasöl u. Petroleumrückstände mit H bei Drucken von mehreren Hundert Atmosphären kontinuierlich erhitzt u. leichtere Öle nach kürzerer Einwirkungszeit als BERGIUS erhalten. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 309—15.)

BÖRNSTEIN.

Ch. Ab-der-Halden, *Die technische Verarbeitung der Urteere*. Verf. u. App. zur Zerlegung der Urteere, die wegen ihres größeren Gehaltes an W. u. Phenolen nicht behandelt werden können wie die Hochtemp.-Teere. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 248 bis 254.)

BÖRNSTEIN.

W. Gluud und W. Riese, *Reinigung von technischem Ammonbicarbonat*. Das im Zechenbetriebe gewonnene $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H}$ ist nicht rein weiß, sondern durch anorgan. u. organ. Verunreinigungen gelblich braun bis grau gefärbt. Es wird Verf. u. App. beschrieben, um es durch Vergasung bei ca. 80° unter Zusatz von akt. Kohle u. nachfolgende Kondensation rein weiß zu erhalten. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] 2. 259—67.)

BÖRNSTEIN.

E. W. Thiele und R. T. Haslam, *Über den Mechanismus der Wasserdampf-Kohle-Reaktionen*. Um den Mechanismus der nach den Gleichungen: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$, $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ sich abspielenden Umsetzungen von Wasserdampf mit weißglühendem C zu erforschen, haben Vf. Kohlen verschiedener Herkunft im elektr. Ofen mit Dampf von wechselndem Druck behandelt u. die Prodd. dieser Umsetzungen analysiert. (Schemat. Darst. der verwendeten Apparatur u. zahlreiche Diagramme.) Auf Grund dieser Daten kommen Vf. zu folgenden Ergebnissen: Der Typus der verwendeten Kohle beeinflusst nicht unerheblich den Mechanismus dieser Rk. Bei Verwendung 3 verschiedener Arten von Kohle, nämlich einer dampfaktivierten Holzkohle, einer Elektrodenkohle u. eines natürlichen Graphits scheint die Rk. „nullter Ordnung“ zu sein, bezogen auf die Änderungen im Partialdruck des Dampfes, mit anderen Worten eine Änderung des Dampfdruckes hat nur geringen Einfluß auf die Zus. der gebildeten Gase. Hingegen scheint die Rk. mit Retortenkohle (verschiedene Struktur!) bei Temp. über 1010° von „negativer Ordnung“ zu sein, d. h. eine Vergrößerung des Dampfdruckes erniedrigt beträchtlich den CO-Geh. der gebildeten Gase. Die Verringerung des Dampfdruckes wurde bewirkt entweder durch Erniedrigung des Totaldruckes oder durch Verdünnung des Dampfes mit inerten Gasen (N). Diese Ergebnisse, die eine Deutung

nach einfachen Gleichungen nicht zulassen, weisen auf die intermediäre Bldg. einer Oberflächenverb. C_xO_y hin, deren Zerfall im Verein mit der Umsetzung „nicht gebundener“ C-Atome die gefundenen Tatsachen zu erklären vermag. Mit Retortenkohle konnte für je 25—30° eine Verdopplung der Geschwindigkeit dieser Zwischenrk. im Temp.-Intervall 1010—1125° beobachtet werden. (Ind. engin. Chem. 19. 882—87. Cambridge, Inst. of Techn. Mass.)

HERZOG.

R. Schönfelder, W. Riese und W. Klempt, *Über die Aufbesserung des Heizwertes von Kokereigas*. Vff. beschreiben ein von ihnen ausgearbeitetes Verf., den Heizwert von Kokereigas dadurch zu verbessern, daß das enthaltene CO u. CO₂ durch katalyt. Umsetzung mit vorhandenem H₂ in CH₄ neben W. verwandelt wird. Als Katalysator bewährte sich dafür Ni am besten, das auf Magnesit niedergeschlagen bei 700° zur Zerstörung der organ. S-Verbb. (unter H₂S-Bldg.) u. Zerlegung der schweren KW-Stoffe u. nach Entfernung des H₂S in einem zweiten Ofen auf Tonscherben verteilt bei etwa 420° zur katalyt. Red. diene. So konnte ein Gasgemisch mit 2,5% CO₂, 1,4% CnHm, 1,1% O₂, 5,6% CO, 24,7% CH₄, 50,7% H₂, 14% N₂ u. oberem Heizwert von 4136 W.-E. in ein solches mit 0,5% CO₂, 0,0% CnHm, 0,0% O₂, 0,1% CO, 49,2% CH₄, 34,5% H₂, 15,7% N₂ u. 5368 W.-E. umgewandelt werden. (Ber. Ges. Kohlentech. [Dortmund-Ewing] 2. 250—58.)

BÖRNSTEIN.

H. P. Greenwald, *Methangewinnung aus Naturgas*. Beschreibung der Apparatur, Arbeitsweise u. Ergebnisse bei der Gewinnung von CH₄ durch fraktionierte Verflüssigung von Naturgas im Laboratorium des U. S. Bureau of Mines zu Pittsburgh. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 11. 138. U. S. Bureau of Mines.)

WOLFFRAM.

Charles Berthelot, *Die Nutzbarmachung der Braunkohlen und der Abfälle von Fettkohlen durch Tieftemperaturverkokung. Versorgung mit Treibölen und Herstellung von motorischer Kraft in Verbindung mit der weißen Kohle*. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 354—70.)

BÖRNSTEIN.

A. Charles Roux, *Die flüssigen Brennstoffe und ihre Nebenprodukte aus Torf, die durch aktivierte Torfkohle gewonnen werden*. Destillation von Torf u. Zerlegung des Teers. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 255—60.)

BÖRNSTEIN.

A. Charles Roux, *Die festen und gasförmigen Brennstoffe aus Torf. Rationelles Torfverkokungsverfahren. Die Torfkohlen*. Vf. beschreibt seine Methode der Torfverarbeitung (méthode par granulation) durch trockene Dest. u. Verkokung in demselben Ofen nach vorheriger Granulation u. Entwässerung bis auf 25—30% W. des Rohmaterials. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 300—305.)

BÖRNSTEIN.

Robert Goldschmidt, *Über die Nutzbarmachung des Torfes*. Vf. hat zusammen mit **Coulier** und **Severin** ein Verf. zur Gewinnung wertvoller Prodd. aus Torf ausgearbeitet. Durch Vermischung mit Salzen der Alkalien, alkal. Erden u. Erden wird infolge von osmot. Einw. auf die Zellen u. Zerstörung der Kolloide ein Teil des W. abgeschieden, dann die M., die neben 25% W. die zugesetzten Salze u. Katalysatoren enthält, zu gleichmäßig kleinen Stücken von 15—20 mm Durchmesser geformt u. in Öfen erhitzt. Dabei wird durch trockene Dest. ein sehr paraffinreicher Teer u. NH₃ erhalten. Der feste Rückstand, ein Gemisch von C, Carbonaten u. Katalysatoren, wird im selben Ofen der Einw. von N-haltigen Gasen (z. B. gereinigten Verbrennungsgasen) — am besten unter einem Drucke von 1—2 kg pro qm u. einer Temp. von 950° — ausgesetzt, wodurch die Bldg. von Cyaniden mit 85—90% Ausbeute erreicht wird. Die erkaltete feste M. bildet nach dem Auswaschen der Salze eine sehr brauchbare akt. Kohle. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 269—71.)

BÖRNSTEIN.

Richard Kissling, *Die Erdölindustrie im Jahre 1926*. (Chem.-Ztg. 51. Fortschritts-Ber. 78—84.)

SIEBERT.

A. J. Kraemer, *Eigenschaften typischer Rohöle in Venezuela. Einige Vergleiche*. Ergebnisse der Unters. einer Anzahl von Rohölproben aus Ölquellen in Venezuela: Zus., physikal. Eig., Verh. bei der Dest. unter atmosph. Druck u. bei 40 mm Vakuum, Geh. an Gasolin u. Naphtha, Vergleich mit Rohölen der Vereinigten Staaten. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 11. 99—100. U. S. Bureau of Mines.)

WOLFFRAM.

Charles Berthelot, *Das Crackverfahren des Petroleum*s. Vf. bespricht Verf. u. Ergebnisse der Bzn.-Darst. durch Cracken höherer u. roher Öle, beschreibt insbesondere das Dubbsverf. u. befürwortet die Einführung der Rohölzerlegung in Frankreich. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 239—45.)

BÖRNSTEIN.

Alan E. Flowers, Ford H. Mc Berty und Melvin A. Dietrich, *Chemische Prozesse der Reraffination und Entfärbung von „Trocken-Reiniger“-Lösungsmitteln auf kontinuierlichem und automatischem Wege*. Vff. besprechen die Wiedernutzbar-

machung der zum Reinigen von Textilmaterial (Kleider, Hüte, Handschuhe etc.) verwendeten, aus den raffinierten, niedrigsd. Anteilen der Erdöl-KW-stoffe (Gasolin) bestehenden, nicht-wss. Solventien, welche im Laufe ihrer Verwendung durch Staub u. Feuchtigkeit, Farb- u. Geruchsstoffe verunreinigt werden, zunächst nach den bisher gebräuchlichen, aber weniger geeigneten Methoden der Dampfdest. u. der Verwendung kaust. Lsgg. sowie von aktivierten Kohlen u. Erden. Hierauf wird ein neuer Prozeß beschrieben, der nach Befreiung des gebräuchten Lösungsm. von Schmutz u. Feuchtigkeit durch kontinuierliche Zentrifugation — die in Europa vielfach übliche Filtration wird als unökonom. verworfen — die kontinuierliche Entfernung der färbenden Bestandteile mit Hilfe von konz. H₂SO₄ u. weiter der geringen Mengen zurückbleibender Säureprodd. (Säureharze) mit neutralisierenden Agentien, besonders NH₃, vorsieht. Nach Beschreibung einer nach diesem Verf. arbeitenden Anlage auf Grund von schemat. Zeichnungen u. Abbildungen werden die ökonom. Aussichten des neuen Verf. im Vergleich mit den bisher geübten dargelegt. (Ind. engin. Chem. 19. 868—73. Oil Gas Journ. 26. Nr. 12. 148 u. 150.)

HERZOG.

André Pignot, *Die charakteristischen Flammpunktskiven leichter Öle*. VI. diskutiert die Ergebnisse früherer Verss. (Bull. techn. Nr. 34 du Service techn. de l'Aéronautique) über die adiab. Entflammbarkeit homogener carburierter Gasgemische, die er in Flächen unter Verwendung folgender Koordinaten dargestellt hat: 1. Prozentgehalt des homogenen Gasgemisches aus Luft u. der zu untersuchenden Substanz in Dampfform; 2. Die Anfangstemp. T_0 des Gemisches vor der plötzlichen adiab. Kompression, die zur Entflammung führt; 3. der Wert des Koeffizienten der Volumkompression V_0/V , die nötig u. genügend ist, um die Entflammung unmittelbar am Ende der Kompression zu erzeugen. Der Ort des so erhaltenen Punktes gibt die charakterist. Fläche für die Entflammbarkeit der untersuchten Substanz. Die Körper sind um so leichter entflammbar, je kleiner die Werte für die Koordinate T_0 sind. Untersucht sind in dieser Art *Bzl.*, *Toluol*, *Xylol*, *Mesitylen*, *Cyclohexan*, *n. Hexan*, *Methyl-* u. *Äthylalkohol* im Gemisch mit Luft, W. u. das Cyclohexan auch unter Zusatz von *Toluidin* oder *Äthylsulfid* als Antidetonationmittel. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 261 bis 265.)

BÖRNSTEIN.

F. H. Rhodes, C. W. Mason und W. R. Sutton, *Krystallisation von Paraffinwachs*. Vff. haben Proben von weichem Paraffinwachs aus rohem pennsylvan. Erdöl, F. 50—51°, durch vorsichtige Steigerung der Temp. im Thermostaten ausschütten lassen u. die FF. sowie die Durchschnittsmol.-Geww. (auf kryoskop. Wege mit C₁₀H₈ als Solvens) der auf diesem Wege erhaltenen Fraktionen bestimmt. Hierbei konnte im allgemeinen ein gleichsinniges Ansteigen dieser beiden Größen beobachtet werden. Die Fraktionen wurden auch mkr. geprüft (Mikrophotographien). Während der Krystallisation des Paraffinwachses wurden 2 Typen von Krystallen — Nadeln u. Platten — erhalten, deren relative Mengen bestimmt waren durch die Bedingungen, unter denen die Krystallisation erfolgte. Beim Vergleich der opt. Eigg. ergab sich, daß die auf diese Weise erhaltenen Nadeln nicht wirkliche Einzelkrystalle sind, sondern aus konzent. angeordneten Aggregaten bestehen. (Ind. engin. Chem. 19. 935—38. Ithaca, Cornell Univ.)

HERZOG.

M. Borodulin, *Verhütung und Entfernung des Rostes von Metallen durch Schmiermittel*. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 53—58. — C. 1927. I. 671.)

BIKERMAN.

M. Borodulin, *Harzige Substanzen in Schmiermitteln und ihr Einfluß auf den Stahl*. (Trans. State Inst. appl. Chem., Moskau [russ.] Lief. 5. 59—65. — C. 1927. I. 671.)

BIKERMAN.

Leo Patrick Curtin, *Versuche der Holzkonservierung*. I. *Erzeugung von Säure durch Holzverrottungspilze*. In dem Bestreben, Ersatzmittel für das teure u. nur in unzureichenden Mengen zugängliche, zur Konservierung von Kastanien-, Cedern- (Nadelbaum!) u. Kiefernholz dienende Kreosotöl aus Kohlenteeer ausfindig zu machen, wurde die Beobachtung verwertet, daß gewisse Vertreter aus der Gruppe der Holzverrottungspilze sowohl in künstlichen Nährböden (Agar mit Gelatine bzw. Stärke, Gelatine u. Zucker) als auch auf Holz (gelbe Kiefer, weiße Ceder) Verb. saurer Natur erzeugen, mit deren Entstehung das Wachstum der Pilze Hand in Hand geht. In allen Fällen wurde eine Acidität von p_H 5 gefunden. Die saure Rk. konnte mit geeigneten Indicatoren nachgewiesen werden. Die Säureproduktion wurde ferner nachgewiesen durch das Lösungsvermögen des sich vermehrenden Pilzes, *Fomes annosus*, für Fällungen von CaCO₃ u. SrCO₃. Diese Beobachtungen lassen die Verwendung

einer neuen Klasse von Verb., nämlich von Salzen schwacher Säuren, welche durch die Tätigkeit der Pilze unter Freimachung eines giftigen Ions zerlegt werden (z. B. $ZnCO_3$, Cu-Arsenit) als Holzkonservierungsmittel aussichtsreich erscheinen. Schließlich wird versucht, diese Säureprod. zur Erklärung der Symbiose von Pilzen u. Algen in den Flechten heranzuziehen, indem die Pilze mineral. Nährstoffe aus den felsigen Unterlagen in Lsg. bringen. (Ind. engin. Chem. 19. 878—81.) HERZOG.

R. Nowotny, *Diffusion wasserlöslicher Stoffe in imprägnierten Hölzern*. Die Unters. von mit $ZnCl_2$ im Kessel durchtränkten Schwellen aus dem Holze von amerikan. Schierlingstannen u. Lärchen ergab, daß das Tränkungsbild, das man unmittelbar nach der *Imprägnierung* erhält, durchaus nicht mit dem ident. ist, das nach längerer Zeit der Lagerung oder im eingebauten Holze wahrgenommen werden kann. Bei dem schwerdurchtränkbar Holz der Schierlingstannen diffundiert die Zinklsg. während der bloßen Lagerung sehr merklich nach der Schwellenmitte zu. Die Durchtränkung der Hölzer erfolgt in der Hauptsache in der Längsrichtung des Stammes, wobei die natürlichen Leitungsbahnen des Stammes zur Weiterleitung dienen. Beim Lärchenholz, das leichter durchtränkbar ist, dringt die Fl. sofort bei der Tränkung bis zum zweiten oder dritten Fuß in die Schwelle ein. Um ein richtiges Bild der Stoffverteilung in Hölzern, die mit wasserlöslichen Stoffen getränkt worden sind, zu erhalten, dürfen diese erst nach mehreren Monaten der Lagerung untersucht werden. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1060—62. Wien.) SIEBERT.

Fr. Sass, *Neuere Anschauungen über Zünd- und Verbrennungsvorgänge in Dieselmotoren*. Vf. weist darauf hin, daß gegen eine Vergasung des eingespritzten Brennstoffs vor der Zündung neben anderen Gründen die Tatsache spricht, daß die Zündpunkte der Ölgase wesentlich höher als die der fl. Treiböle liegen u. daß sich im Glühkopfmotor bei einer Glühkopftemp., die mehr als 100° unterhalb des Zündpunktes von Acetylen, das von den Ölgasbestandteilen den niedrigsten Zündpunkt hat, bei allen Belastungen sichere Zündung erreichen ließ. Eine nennenswerte Verdampfung kommt ebenfalls nicht in Frage, da die Zeit zwischen Einspritzung u. Beginn der Verbrennung (Zündverzögerung) zu kurz ist. Die Wasserstoffzahl des Treiböls hat keine Bedeutung. Die Kenntnis des Zündpunktes, der meist durch steigenden Druck erniedrigt wird, u. des Zündverzuges ist dagegen wichtig. Die Vorgänge bei der Verbrennung der Brennstoffe im Dieselmotor sind noch nicht völlig aufgeklärt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 1287—92. Berlin, A. E.-G.) TYPEKE.

André Laurent, *Direkte Verwendung terpenhaltiger Öle in Explosions- und Verbrennungsmotoren und in Brennern*. Durch Zusatz kleinster Mengen gewisser Terpene, genannt „Targol“ wird die Verbrennung aller Treiböle u. Ölgemische vollständig gemacht u. jede C-Abscheidung vermieden. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 266 bis 268.) BÖRNSTEIN.

Charles Petrlík, *Die Fortschritte des Dynalkols in der Tschechoslowakei*. Vf. hebt die Brauchbarkeit des „nationalen Motoröls“ der Tschechoslowakei, des „Dynalkols“ (Alkohol u. 90-grad. Bzl. zu gleichen Teilen) hervor. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 246 bis 247.) BÖRNSTEIN.

E. R. Besemfelder, *Der Schütturm*. Der Schütturm bietet der Technik ein neues, vielseitiges u. wertvolles Werkzeug zur Nutzbarmachung größerer Abwärmemengen in den Abgasen industrieller Feuerungen, insbesondere um solche Operationen mit ökonomischem Nutzeffekt auszuführen, die bisher den Wärmehaufwand durch besondere Feuerungen nicht zu lohnen schienen. Feuchte Gas-Dampf-Luftgemische, wie sie bei zahlreichen Prozessen auftreten, werden durch den in bekannter Weise mit einem Heizhemd versehenen Schütturm geleitet. Das Neue der vorliegenden Erfindung bildet die Aufrechterhaltung einer über dem Taupunkt der das Gasdampfluftgemisch begleitenden Dämpfe liegenden Wärme des Gemisches, die die Herausnahme eines bestimmten Bestandteils aus der großen Menge vielleicht wertloser Begleiter, unbeeinflusst durch die Dampfmenge in einfacher, techn. Weise ermöglicht. Dabei geschieht die Erhaltung der Taupunkttemp. durch die Außenheizung des Schütturms im Heizmantel mit irgendwelchen h. Abgasen des betreffenden Betriebes fast kostenlos u. wird im Innern durch die Heizflächenvergrößerung mittels der auch zur Versteifung des Turmes dienenden Hohlprismen gefördert; zudem kommt auch noch die Rk.-Wärme im Innern des Turmes zum gleichen Zwecke zur Mitauswirkg. (Chem.-Ztg. 51. 710—11. Memmingen.) SIEBERT.

K. Keller und W. Klempt, *Feinanalyse auf die Bestandteile und Beimengungen in Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen, insbesondere Bestimmung von CO neben CH_4* . Weil

sehr kleine Mengen von CO₂, CO u. CH₄ in N-H-Gemischen nach der üblichen Methode der Gasanalyse nicht mehr genau bestimmt werden können u. eine Messung des N überhaupt fehlt, schlägt Vf. vor, die Verunreinigungen u. den H zu CO₂ u. W. zu verbrennen u. nach Absorption des CO₂ das aus reinem N bestehende Abgas aufzufangen. Dabei können bei Verbrennung über CuO CO u. CH₄ nebeneinander bei verschiedenen Temp. bestimmt werden, wenn man erst bei tiefer Temp. (500—520°) CO u. H verbrennt, CO₂ absorbiert u. dann bei höherer Temp. (ca. 850°) auch das CH₄ verbrennt. Zur Ausführung dienen zwei mit je 200 g CuO gefüllte Verbrennungsröhren aus Porzellan, die hintereinander geschaltet sind u. in elektr. Öfen auf 500—520° (CO-Ofen) bzw. 850° (CH₄-Ofen) erhitzt werden. Absorptionsapparate mit „gasnormaler“¹⁾, mit Phenolphthaleinslg. versetzter Ba(OH)₂-Lsg. vor, zwischen u. hinter den Öfen dienen zum Auffangen des ursprünglich vorhandenen resp. durch die Verbrennung gebildeten CO₂; der schließlich allein verbleibende reine N wird am Schlusse in einem Meßzylinder über W. aufgefangen. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] 2. 246—49.) BÖRN.

M. Dendalle, *Elementaranalyse und thermische Behandlung der Kokskohle*. Über die Bedeutung der Elementaranalyse u. den Einfluß einer Vorerhitzung der Kohle bei der Feststellung ihres Verkokungswertes. (Chim. et Ind. 17. Sonder-Nr. 306 bis 307.) BÖRNSTEIN.

W. Schäffer, *Über die Untersuchung der Straßenteere*. Vf. schlägt zur Unters. präparierter Teere für Straßenbauzwecke einen Arbeitsgang vor, der ein allgemein gültiges Bild der Zus. der Teere ergibt, unter Berücksichtigung der bisher üblichen Best.-Methoden, die in einer den Bedürfnissen der Industrie angepaßten Weise erweitert werden. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1034—35. Darmstadt.) SIEBERT.

H. Pflug, *Methode zur Wasserbestimmung in Ölen*. Die physikal. Grundlage der Methode beruht auf der Messung der Hydratationswärme, die ein abgemessenes Quantum wasserhaltigen Öls bei Zusatz eines Gemisches von wasserfreiem MgSO₄ u. Kieselgur erfährt. Die angegebene Methode stellt eine Modifizierung des von OERTEL vorgeschlagenen Verf. vor. (Chem.-Ztg. 44. 851. 45. 64; C. 1921. II. 18. 418.) Die Hydratationsformel lautet: MgSO₄ + 7 H₂O = MgSO₄ · 7 H₂O + 13,7 Cal. Angaben über die Versuchsergebnisse, Vergleich mit den Werten der Xylolmethode u. Arbeitsvorschrift vgl. Original. Die Methode ist anwendbar in allen Fällen, in denen keine Zers. des MgSO₄ durch das zu untersuchende Öl oder dessen Beimischungen erfolgen kann, also für Erdöl, Petroleum, pflanzliche Öle u. Transformatoröle. Für Öle mit von 0,5 abweichender spezif. Wärme muß der für diese Öle passende Umrechnungsfaktor durch einen einfachen Reihenvers. ermittelt werden. (Chem.-Ztg. 51. 717—18. Charlottenburg, Laborat. für Holzkonservierung der Rütgerswerke-A.-G.) SIEBERT.

Wawrziniok, *Die Prüfung der Kraftstoffe durch Siedeanalyse*. Zur Feststellung der Siedekurve von Kraftstoffen wird ein Fraktionskolben von 750 cm Inhalt mit einem Destillationsfortsatz, der zur Vermeidung von Strömungswiderständen ³/₄ der Weite des Kolbenhalses besitzt, verwandt. Die Füllung beträgt 250 ccm. Die Erhitzung des in einem 110 mm weiten Ausschnitt eines Asbestringes, der den oberen Abschluß eines Baboblechtes bildet, ruhenden Kolbens wird mittels eines mehrflämmigen Brenners vorgenommen. Der Siedebeginn liegt bei dieser Anordnung tiefer als im ENGLER- oder SPILKER-KRÄMER-Kolben. Auf den „Taupunkt“, den Punkt, wo die Nebelbdg. beginnt, ist zu achten, da sich daraus Schlüsse auf das leichte Anspringen des Motors ziehen lassen. (Auto-Technik 16. Nr. 19. 21—26. Dresden, Inst. für Kraftfahrwesen.) TYPEK.

L. Weber, Berlin, *Brennstoffbriketts*. Man stellt Briketts aus kleinen Stücken Koks, Anthracit o. dgl. mit Hilfe eines anorgan. Bindemittels her u. bildet in den Briketts Kanäle u. Höhlungen derart, daß der Umfang der Wandungen der Kanäle die Brenntiefe des Gemisches nicht übertrifft. (E. P. 243 129 vom 13/10. 1924, ausg. 17/12. 1926.) KAUSCH.

L. Weber, Berlin, *Brennstoff*. Halbkoks wird mit Bindemitteln (einschließlich gasentwickelnden) u. gegebenenfalls armen Stoffen (Ton) gemischt u. zu Stücken von 8—10 mm Durchmesser gekörnt. (E. P. 269 655 vom 20/1. 1926, ausg. 19/5. 1927. Zus. zu E. P. 243 129; vgl. vorst. Ref.) KAUSCH.

¹⁾ Eine Lsg., von der 1 ccm gerade durch 1 ccm CO₂ (bei 20° u. 760 mm) neutralisiert wird.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Trocknen von Brennstoffen*. Braunkohle oder andere feuchte Stoffe wie Holz, Teere u. Mineralöle werden unter so hohem Druck auf über 200° erhitzt, daß die Stoffe fl. bleiben u. das abgeschiedene W. abfließt. (E. P. 274 858 vom 18/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 21/7. 1926.) KAUSCH.

G. Szikla und A. Rozinek, Budapest, *Vergasen gepulverter Brennstoffe*. Beim Vergasen von gepulverter Kohle wird glühender Kohlenstaub zu frischem Brennstoffstaub während der Zirkulation in einem geschlossenen Kreislauf in der Vergasungskammer zugesetzt. Der Boden der letzteren neigt sich zur Horizontalen, so daß sich der Kohlenstaub in einem die Luftflamme umgebenden Krater sammelt. (E. P. 274 110 vom 8/7. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927 Prior. 9/7. 1926. Zus. zu E. P. 255 857; C. 1926. II. 2859.) KAUSCH.

T. R. Wollaston, Manchester, *Gaserzeuger und Öfen* sind vereinigt zwecks Verwendung mit Dampfkesseln u. weisen einen Hals u. Brenner mit Luftzuführungsöffnungen auf, die durch Stopfen verschlossen werden können. (E. P. 274 286 vom 3/8. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KAUSCH.

E. Coppée et Cie., Brüssel, *Koksofen*. In einem Regenerativkoksofen mit vertikalen Kanälen besteht jede der beiden äußeren Heizabteilungen aus Gruppen von in Reihe oben u. unten verbundenen Kanälen. Die ganze Verbrennungsluft u. ein Teil des Gases wird einer oder der anderen der äußersten Gruppen zugeführt, während der übrige Teil des Gases in Zwischenräumen längs den ganzen Heizabteilungen zugeleitet wird. (E. P. 253 887 vom 4/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 22/6. 1925.) KAUSCH.

E. Coppée et Cie., Brüssel, *Koksofen*. Gas wird in die unteren Verbindungskanäle zwischen den Gruppen der Kanäle u. ebenso zu einigen oberen der Ofen des E. P. 253 887 eingeführt. (E. P. 273 630 vom 2/5. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. Prior. 4/9. 1926. Zus. zu E. P. 253 887; vorst. Ref.) KAUSCH.

Elektrizitäts Akt.-Ges. vormals Schuckert & Co., Nürnberg, *Elektrolytische Gewinnung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas*, 1. dad. gek., daß eine das gewöhnliche Maß überschreitende Verunreinigung des O₂ mit H₂ im Zersetzungsass. zugelassen u. die Explosionsgefahr dieses Gasgemisches durch Hinzufügen eines nichtbrennbaren Gases oder Gasgemisches (Luft, N₂, reiner oder schwach verunreinigter O₂) beseitigt wird. — 2. dad. gek., daß das Hinzufügen des Gases oder Gasgemisches durch eine injektorartige, das Abströmen des O₂-Stoffes aus dem Zersetzungsass. fördernde Vorr. erfolgt. — 3. dad. gek., daß die Menge des hinzugefügten Gases oder Gasgemisches durch eine selbsttätige Einrichtung geregelt wird, die von einer Vorr. im Stromkreis des Zersetzungsass. oder einem Strömungsmesser in der O₂-Leitung gesteuert wird. (D. R. P. 449 603 Kl. 12 i vom 23/1. 1926, ausg. 19/9. 1927.) KAUSCH.

K. N. Wannebo, Göteborg, Schweden, *Vergasen oder Cracken von Öl oder Teer*. Man crackt das Öl oder den Teer in einer h. Kammer, die Hitze zurückhaltende Stoffe enthält, welche man durch Verbrennen von Gas oder Öl erhitzt hat. (E. P. 269 711 vom 16/3. 1926, ausg. 19/5. 1927.) KAUSCH.

Standard Oil Co., Chicago, übert. von: **Francis Mitchell Rogers und Edward John Shaeffer**, Whiting, Indiana, *Öldestillation*. Man erhitzt ein KW-stofföl unter Druck auf eine Umsetzungstemp., führt in die dabei entwickelten Dämpfe fl. Öl von den hauptsächlichsten Eigg. des gewünschten Öles u. zwar wenigstens in der Menge, die der Menge der Dämpfe äquivalent ist, entfernt Dämpfe der gewünschten Prodd. zusammen mit den Ölverdampfungsprodd. u. führt zu den Kondensaten Prodd. vom höheren Kp. als dem gewünschten, worauf die Gemische auf die Umsetzungstemp. erhitzt werden. (Can. P. 265 730 vom 26/5. 1924, ausg. 9/11. 1926.) KAUSCH.

Standard Development Co., New York, übert. von: **H. G. Fischer**, Westfield und **W. J. Adams**, Elizabeth, N. J., *Reinigen von Ölen*. Fl. KW-stoffe werden mittels S in Ggw. eines Alkalis u. eines Schwermetallsulfids (PbS, CuS) behandelt, sodann bei etwa 320° F. mit oder ohne Vakuum oder Dampf oder beiden Dest. u. dann werden die Destillate mit Alkalipumbit behandelt. (E. P. 270 626 vom 3/9. 1926, Auszug veröff. 29/6. 1927. Prior. 3/9. 1925.) KAUSCH.

R. A. L. Volet, St. Hilaire, Frankreich, *Graphitpräparate*. Die Präparate enthalten neben überwiegenden Mengen an Graphit synthet. Harze u. dienen als *Selbstschmiermittel*. (E. P. 270 271 vom 12/4. 1927, Auszug veröff. 22/6. 1927. Prior. 29/4. 1926.) KAUSCH.

Geological Survey (Scotland), The Oil-shales of the Lothians. 3 rd. ed. London: H. M. S. O. 1927. 6 d. net.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Friedrich W. Weber, Hackensack, New Jersey, V. St. A., *Mineralgerbverfahren*. Die geweichten u. gepickelten Häute werden in eine NaCl-Lsg. gebracht, hierzu eine Lsg. von bas. Salze bildenden seltenen Erdmetallverb. gegeben, die Häute in dem Gemisch bewegt, alsdann getrocknet, die getrockneten Häute erneut in das Bad eingebracht, dieses mit der Lsg. des Reaktionsprod. aus einem Salz des Al, Cr, Fe oder Mn u. einer bas. Verb. eines seltenen Erdmetalls versetzt u. die durchgegerbten Häute erneut getrocknet. — Man erhält so ein nicht rissig werdendes, gut bearbeitbares Leder, aus dem sich lediglich das NaCl u. Spuren der seltenen Erdmetalle, jedoch kein Fe, Cr, Al oder Mn auswaschen lassen. Z. B. werden trockene *Kalbshäute* in einem Bade, enthaltend 1% H₂SO₄ u. 5% NaCl, gepickelt u. hierauf in einer NaCl-Lsg. 5° Bé geweicht, bis sie gründlich durchdrungen sind. Als dann gibt man zu dem Bade eine gesätt. Lsg. von bas. La- oder Th-Acetat, bewegt die Häute 3—5 Stdn. darin, nimmt sie heraus, läßt abtropfen u. trocknet bei mäßiger Temp. über Nacht. Darauf bringt man die Häute in dasselbe Bad, setzt eine *kolloidale FeCl₃-Lsg.* zu, die mit den Carbonaten der seltenen Erdmetalle entsäuert wurde, u. beläßt die Häute in der Brühe, bis eine Durchgerbung auch der dickeren Stellen erfolgt ist. Man entnimmt sie dann, läßt abtropfen, trocknet, behandelt sie bei 40—50° mit einer nahezu neutralen Seifenlsg., trocknet wieder u. unterwirft sie nochmals derselben Behandlung. Man erhält so ein helles, lohfärbiges, wasserdichtes *Fe-Leder*. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *Cr-Leder*. (A. P. 1 616 400 vom 19/3. 1925, ausg. 1/2. 1927.) SCHOTTL.

Nicolas Wakhrouchew, Paris, *Herstellung eines weichen, widerstandsfähigen, in mehreren Tönen gefärbten Leders*. Die in W. geweichten Häute werden zunächst mit einer verhältnismäßig konz. Lsg. von Ca(OH)₂ u. As₂O₃ oder Na₂S behandelt, um den Narben leicht entfernen zu können. Dies geschieht durch Aneinanderreiben der vorbehandelten Häute in einer besonderen Vorr. Hierauf werden die Häute nacheinander einer Weiß- u. Cr-Gerbung unterworfen u. die gegerbten u. gereinigten Häute in der üblichen Weise durchfärbt. Als dann drängt man sie durch verschiedene Öffnungen einer durchlocherten Platte oder die Maschen eines Gitters u. taucht die Vorr. in eine Tanninlsg., wodurch ein leichteres Eindringen von bas. Farbstoffen von der Fleischseite aus erfolgen kann. Schließlich werden die Häute, ohne sie aus der Vorr. zu entfernen, mit einer bas. Farbstofflsg. behandelt. Der Farbstoff breitet sich auf den freien Teilen der Haut aus, während die gefalteten Teile ungefärbt bleiben. Es werden so gemusterte Färbungen erzeugt. (F. P. 618 667 vom 7/7. 1926, ausg. 15/3. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Gerbmittel*, bestehend aus einer Lsg. von AlCl₃ in einem indifferenten, flüchtigen organ. Lösungsm., wie A. — Während konz. wss. AlCl₃-Lsgg. infolge ihrer öligen Beschaffenheit ein geringes Absorptionsvermögen gegenüber tier. Geweben aufweisen, durchdringen die Lsgg. des AlCl₃ in A. tier. Häute u. dgl. sehr schnell. Man löst z. B. AlCl₃ in 90—95%ig. Ä. Durch Zusatz kleiner Mengen NH₃ kann die überschüssige Acidität des AlCl₃ neutralisiert werden. Die Lsg. kann außer als *Gerbmittel* auch zu *therapeut.* Zwecken oder als *Holzimpregnierungsmittel* Verwendung finden. Man kann ihr auch Harze, Phenol, Campher, Menthol, äth. Öle, Lanolin, Walrat oder Vaseline zusetzen. An Stelle des A. lassen sich denaturierter A., CH₃OH oder andere niedrig molekulare Alkohole verwenden. (A. P. 1 621 528 vom 21/9. 1921, ausg. 22/3. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Frederick C. Atkinson, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Herstellung eines Gerb- und Lederfüllmittels*. Man unterwirft Maiskolben, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen Säure, der Hydrolyse unter Druck bei 140—200°. — Z. B. werden gemahlene *Maiskolben* mit W. u. etwas CH₃CO₂H 2—3 Stdn. unter Druck auf 140 bis 200° erhitzt. Die wss. Fl. wird abgezogen, der Rückstand ausgepreßt, die Preßfl. mit dem Hydrolysat vereinigt u. das Ganze zu einem dicken, zähen Sirup eingedampft. Das geschmacklose, in A. nahezu völlig l., *Pentosen* enthaltende Prod. findet als *Lederfüllmittel* sowie als *Reduktionsmittel* für Chromate u. Dichromate in der *Cr-Gerbung* Verwendung. (A. P. 1 622 127 vom 16/8. 1919, ausg. 22/3. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.